



# Compréhension de l'altération à long terme des colis de verre R7T7 : étude du couplage chimie transport dans un milieu fissuré

Laure Chomat

## ► To cite this version:

Laure Chomat. Compréhension de l'altération à long terme des colis de verre R7T7 : étude du couplage chimie transport dans un milieu fissuré. Chimie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT : . tel-00392439

**HAL Id: tel-00392439**

**<https://theses.hal.science/tel-00392439>**

Submitted on 8 Jun 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITÉ PARIS VI - PIERRE ET MARIE CURIE**

Ecole doctorale 397 : Physique et Chimie des Matériaux

Spécialité : Chimie

Présentée par

Mlle CHOMAT Laure

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de thèse :

**Compréhension de l'altération à long terme des colis de verre  
R7T7 : étude du couplage chimie transport dans un milieu fissuré.**

Soutenue le 08 avril 2008

devant le jury composé de :

M. BARBOUX Philippe	Président du jury
M. ROUX Stéphane	Directeur de thèse
M. ACKERER Philippe	Rapporteur
M. LIBOUREL Guy	Rapporteur
M. BOUYER Frédéric	Examineur
M. VAN der LEE Jan	Examineur
M. SCHUMACHER Stephan	Examineur

*A ma famille nucléaire !*

« Il faut rire avant que d'être heureux, de peur de mourir sans avoir ri »

Jean de La Bruyère

---

## RESUME en français :

La tenue à long terme d'un colis de verre de déchets nucléaires dépend fortement des réactions chimiques opérant au niveau des surfaces au contact de l'eau. Les études entreprises sur des colis de verre inactif fracturés indiquent que le réseau de fissures participe significativement à la surface réactive. Néanmoins, l'interprétation des données expérimentales disponibles, dont la complexité est liée à la méconnaissance du réseau de fissures et des conditions locales d'altération, ne permet pas d'appréhender l'ensemble des mécanismes physico-chimiques mis en jeu.

Une meilleure compréhension de ces mécanismes passe par l'étude du couplage chimie transport dans des objets simples : les fissures modèles. L'altération de ces fissures dans des conditions agressives ( $\text{pH} > 11$ ) montre que la configuration de la fissure (horizontale ou verticale) impose le mécanisme de transport prépondérant (respectivement diffusion ou convection associée à la gravité). Ce mécanisme convectif semble négligeable à des pH plus faibles. La vitesse convective est estimée via un modèle 1D de transport réactif.

Deux autres paramètres ont été étudiés : l'influence d'un gradient thermique et celle de l'interconnectivité des fissures sur l'altération. Une rétroaction forte de la vitesse convective, induite par un gradient thermique, sur la cinétique d'altération est observée au sein de la fissure.

Ces travaux ont abouti à la réalisation d'une expérience intégrale d'altération d'un réseau de 163 fissures soumis à un gradient thermique.

L'utilisation du code géochimique HYTEC dans le cadre cette étude révèle les bonnes potentialités du logiciel cependant le modèle cinétique d'altération reste à améliorer.

---

## TITRE en anglais :

The understanding of the R7T7 glass blocks long term behavior: chemical and transport coupling in fractured media

---

## RESUME en anglais :

The long term behavior of nuclear waste glass blocks depends highly on chemical reactions which occur at the surface in contact with water. Studies carried out on inactive fractured glass blocks show that fracture networks play a significant part in reactive surface area. Nevertheless, the complexity of available experiments interpretation, due to a weak knowledge of fracture networks and local lixiviation conditions, doesn't allow us to comprehend the whole physical and chemical mechanisms involved.

Model cracks are a key step to studying chemical and transport coupling in fractured media. Crack lixiviation in aggressive conditions ( $\text{pH} > 11$ ) show that the crack's position (horizontal or vertical) determines the dominant transport mechanism (respectively diffusion or convection induced by gravity). This gravity driven flow seems to be negligible in lower pH conditions. The convective velocity is estimated by a 1D model of reactive transport.

Two other parameters are studied: the influence of thermal gradient and the influence of interconnected cracks on alteration. A strong retroactive effect of convection, due to thermal gradient, on the alteration kinetic is observed inside the crack.

These works lead to a complete alteration experiment of a 163 crack network subject



to a thermal gradient.

The use of the geochemical software, HYTEC, within the framework of this study shows the potential of the software; however the kinetics law model must be improved.

---

MOTS-CLES en français :

Verre, R7T7, SON68, altération, lixiviation, fracturation, fissure, couplage chimie transport, convection, modélisation, simulation, géochimie, confinement des déchets nucléaires, HYTEC

---

MOTS-CLES en anglais :

Glass, R7T7, SON68, fracturation, alteration, leaching, fracture, crack, chemical and transport coupling, convection, modeling, geochemistry, nuclear waste, HYTEC

---

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE DE RATTACHEMENT :

Laboratoire d'étude du Comportement à Long Terme

CEA de Marcoule

DEN/VRH/DTCD/SECM/LCLT

BP 17171

30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex

# Remerciement

Au terme de ce travail, je souhaiterais remercier les nombreuses personnes, qui à divers titres et différentes étapes, ont permis sa réalisation, son amélioration et sa valorisation.

Tout d'abord, je souhaiterais remercier Monsieur Philippe Barboux, Professeur à l'ENSCP, pour avoir accepté et assumé le poste de Président de mon jury de thèse. J'aimerais également remercier Messieurs Philippe Ackerer, Directeur de recherche au CNRS et Directeur adjoint de l'IFSM, et Guy Libourel, Professeur à l'ENSG et à l'INPL pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je les remercie vivement ainsi que les autres membres du jury, en les personnes de Messieurs Jan Van der Lee, Maître de recherche aux Mines de Paris, et Stephan Schumacher, Ingénieur de recherche à l'ANDRA, d'avoir pris le temps de lire, critiquer et juger mon travail.

Ensuite, j'aimerais remercier Catherine Fillet pour m'avoir accueilli dans son service et également pour avoir soutenu ma demande de prolongation, qui s'est avérée très profitable. Je remercie également Stéphane Gin pour son accueil dans son laboratoire ainsi que pour nos discussions scientifiques.

Je voudrais également exprimer toute ma gratitude à Frédéric Bouyer pour avoir accepté de m'encadrer et par la suite pour m'avoir guidée et en de nombreuses occasions encouragée sur les voix tortueuses menant à la soutenance. Toutes nos discussions, scientifiques ou non, ont été un réel plaisir.

Je tiens à remercier Stéphane Roux pour avoir accepté d'être le directeur de cette thèse, pour son regard critique et clairvoyant sur mon travail ainsi que les orientations qu'il a impulsées tout au long de ma thèse et qui ont permis de nombreux apports scientifiques.

Je remercie aussi Isabelle Ribet pour sa relecture minutieuse du manuscrit et les améliorations qui en ont découlées.

Je tiens à remercier aussi Sophie Schuller et Thierry Blisson pour la grande quantité d'élaborations qu'a nécessité la construction du réseau de fissures, à partir de barreaux de verre, altéré dans l'expérience intégrale, ainsi que pour leurs conseils avisés sur cet aspect.

Merci également à Eric Jouffre, Patrick Gaujot et Christian Van Nghia pour leurs conseils et leur collaboration concernant la conception et la réalisation des appareillages de lixiviation de thermoconvection et de l'expérience intégrale.

Je remercie aussi Yvonne Widmer, Manuela Koller et Justyna Jurgiewicz de la société Rhodia pour m'avoir fourni gracieusement des fils de téflon indispensables pour la réalisation de l'ensemble des expériences avec des fissures modèles.

Tous mes remerciements pour Jean-François Cagnat et Bernard Passier de la société SESO pour notre collaboration concernant la découpe et le polissage des barreaux de verre SON 68 utilisés pour l'expérience intégrale. Ces étapes ont été parsemées d'embûches, je les remercie donc pour les nombreuses discussions et compromis que nous avons su trouver et qui ont permis de mener à bien ce travail.

Je remercie aussi Laurent Couston et Fabrice Canto pour avoir gracieusement donné de leur temps et de leur connaissance pour la réalisation des photographies de l'intérieur des fissures modèles sous éclairage monochromatique, par le biais d'un laser.

De plus, je souhaiterais exprimer ma reconnaissance à Géraldine Parisot, Caroline Marqués et Christelle Coulon pour le temps qu'elles ont passé à analyser minutieusement mes échantillons, parfois difficiles, par ICP-AES. De même, je remercie Nicolas Bousquet et

Charlène Vallat pour leur aide en ce qui concerne les outils de découpe et de polissage, sans oublier le fameux monte charge !

Merci également à Emmanuel Brack pour ses analyses de la composition du verre et de la pellicule d'altération, obtenue en milieu basique, par microsonde électronique ainsi qu'à Monsieur Duffour pour les analyses par ToF SIMS de la pellicule d'altération, obtenue en eau pure.

Je tiens à remercier Lionel Campayo pour m'avoir formée puis permis d'utiliser de manière autonome le MEB ainsi que Virginie et Aurélie pour s'être occupé notamment des « détails » logistiques. Maintenant que je ne suis plus là, cela doit être difficile de prévoir quand le filament va rendre l'âme ! Je remercie aussi Pierre Perouty pour les créneaux au MEB à effet de champ.

Je remercie Nicolas Massoni et Myriam Chartier pour m'avoir permis d'accéder à une DRX, ainsi que pour leurs conseils avisés notamment en ce qui concerne la DRX rasante.

Merci également à Jean Durand pour avoir réalisé des dépôts de surface à l'IEM pour pouvoir protéger le verre, bien que cela n'ait pas pu aboutir.

Pour la mise en place d'une formation sur le code HYTEC dédiée à notre besoin ainsi que pour leurs conseils en la matière, je souhaiterais remercier Laurent de Windt et Vincent Lagneau.

Mes interventions dans l'enseignement supérieur, dans le cadre d'un master, je les dois à André Ayral qui m'a donné cette chance et je l'en remercie.

Je tiens également à remercier Etienne Vernaz pour m'avoir permis de faire partie pendant quelque temps de l'association « les amis du Visiatome ». Les nombreuses conférences auxquelles j'ai pu assister ont été très enrichissantes.

Merci également à l'ensemble des mes anciens collègues qui font l'ambiance chaleureuse du LCLT pour leurs conseils et les nombreuses discussions que nous avons partagées. Je souhaiterais donc remercier Nadine Daini, Jean-Pierre Mestre, Florence Burguiet, Nicole Godon, Patrick Jollivet, Yves Minet, Frédéric Angeli et Chantal ainsi que tous les non permanents qui ont fait ou font la vie du laboratoire : Patrick Ganster, Mikaël Rarivomantsoa, Grégory Geneste, Guillaume de Combarieu, Mehdi Arab, Cyril Pudoyer, Boris Bergeron, Bruno Thien, Sylvain Fayette et Zhangh Hua. Sans oublier Laurent Van Brutzel qui a maintenant rejoint Saclay et que j'aimerais remercier notamment pour avoir partagé un peu de ses connaissances en facturation.

Plus particulièrement, tous mes remerciements à Jean-Eric Lartigue pour les discussions, qui se sont parfois révélées tardives, concernant notamment la modélisation de l'altération du verre via le code HYTEC. Je remercie aussi Pierre Frugier pour ses apports sur la quatrième partie du manuscrit consacrée à la modélisation. Grâce à eux, cette partie a sa place dans ce manuscrit.

Pour les pénibles tâches accomplies lors de mon absence par Aurélie Verney-Carron et Jean-Louis Chouchan qui ont notamment effectué les prélèvements dans l'expérience intégrale, je vous remercie comme il se doit ! Je remercie également Léo Dutoya pour avoir accepté de réaliser mes expériences de vérification sur « l'isovolumicité » de l'altération en milieu basique.

J'aimerais également remercier les personnes avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer directement au cours de leurs stages. Je souhaiterais ainsi remercier Cédric Jacquès, pour le développement du code Alfiver, ainsi qu'Alexandre Iannocari pour l'étude paramétrique minutieuse réalisée sur des fissures modèles en milieu basique et pour son enthousiasme. Pour

finir, j'aimerais exprimer ma reconnaissance à Diane Madec pour la collaboration fructueuse que nous avons su mettre en place ainsi que pour sa bonne humeur et son sérieux.

Merci aussi à mes collègues de covoiturage qui tout au long de ces années ont rendu les trajets plaisants et animés dont Cécile Bousquet, Damien Hudry, Dario Manara, et Rachel Pflieger.

Je remercie également mon ancien co-bureau Tony Chave pour m'avoir initiée aux jeux en réseau et pour m'avoir souvent aidée dans mes questionnements en matière de chimie, et bien plus encore pour les petites soirées chez les uns et les autres arrosées d'une bonne dose d'humour...

Je remercie également les deux autres « Charlie's angels » qui ont aussi été des collègues de covoiturage et de sport : Céline Cailleteau et Aurélie. Tout d'abord, je souhaite remercier Céline pour ses conseils et pour les petites soirées réconfort (après le sport). Ensuite, je remercie Aurélie pour son aide sur le plan professionnel (merci entre autre pour la  $\mu$ DRX) aussi bien que personnel. Heureusement que la télé sera toujours là pour nous donner l'occasion de nous réunir ☺ !

J'aimerais conclure en remerciant mes amis dont David, Géraldine, Nathalie et Damia ainsi que ma famille. Je souhaiterais exprimer ma plus grande gratitude à mes plus grands soutiens : mes parents, Carine, Calliste, Alice (bien que ce fut un soutien des derniers mois) and the last but not the least Piwi (cette période, notamment la rédaction, fut parfois difficile, merci d'avoir toujours été là). Je n'oublierais pas ce petit voyage à Biarritz !!! Pour la prochaine fois qui s'y colle ?!!



# Table des matières

<b>Introduction.....</b>	<b>21</b>
<b>Partie I : La fracturation une problématique complexe : nécessité d’une approche multiéchelle.....</b>	<b>25</b>
1. Les déchets nucléaires et leur devenir.....	25
2. Le verre de type R7T7 à l’origine du terme cinétique .....	28
2.1. Description de la matrice de confinement .....	28
2.2. La cinétique d’altération en système fermé.....	30
2.2.1. Interdiffusion .....	30
2.2.2. Hydrolyse .....	31
2.2.3. Compétition entre l’interdiffusion et l’hydrolyse .....	32
2.2.4. Chute de vitesse : formation du gel .....	33
2.2.5. Vitesse résiduelle.....	34
2.2.6. Reprise d’altération .....	34
3. Taux de fracturation : une réponse opérationnelle au terme surfacique.....	36
3.1. Définition du taux de fracturation .....	37
3.2. Taux de fracturation total .....	37
3.3. Taux de fracturation utile .....	38
3.3.1. Taux de fracturation utile estimé par test de lixiviation en Soxhlet.....	39
3.3.2. Expériences de lixiviation en statique sur bloc échelle 1 .....	40
3.4. Introduction du taux de fracturation dans la modélisation de l’altération d’un colis de verre R7T7.....	41
4. Le réseau de fissures : état initial et évolution .....	43
4.1. Etude du réseau de fissures .....	43
4.1.1. Description du réseau de fissures à la lumière des conditions d’élaboration.....	43
4.1.2. Caractérisations non destructives du réseau .....	45
4.1.2.1. Les répliques de surface.....	45
4.1.2.2. Tomographie .....	46
4.2. Evolution du réseau de fissures : analogie avec les verres archéologiques .....	48
<b>Partie II : étude des phénomènes couplés chimie/transport dans une fissure.....</b>	<b>51</b>
1. Etat de l’art.....	51
1.1. L’écoulement dans une fissure.....	51
1.1.1. Système d’équation pour un fluide newtonien incompressible en régime permanent dans une fissure.....	51
1.1.2. Le nombre de Reynolds : caractérisation de l’écoulement .....	52
1.1.3. La loi locale cubique : fissure lisse.....	52
1.1.4. Les fissures réelles : impact de la rugosité .....	54
1.2. Le transport dans une fissure.....	58
1.2.1. Les mécanismes de transport.....	58
1.2.2. Mise en équation du transport .....	59
1.2.3. Le nombre de Péclet : caractérisation du transport.....	59
1.3. Le couplage chimie transport dans une fissure.....	60
1.3.1. Le nombre de Damköhler : caractérisation du transport réactif.....	60
1.3.2. Mise en équation d’un transport réactif .....	61
1.3.3. Les études expérimentales .....	62
1.3.4. Les études numériques .....	64
1.4. Expériences sur le verre SON 68 préalables à la thèse.....	65
2. Choix des conditions de mise en œuvre des expérimentations effectuées sur les fissures modèles.....	67
2.1. Les écartements .....	68
2.2. Les conditions opératoires.....	69
2.3. Analyse en solution .....	70
3. Etude expérimentale des mécanismes de transport dans une fissure modèle suivant sa configuration (horizontale/verticale) : utilisation d’une solution fortement basique .....	72

3.1.	Observations générales de ce type d'expérimentation .....	72
3.1.1.	Les précipités.....	73
3.1.2.	Composition de la pellicule d'altération.....	77
3.1.2.1.	Etude en solution.....	77
3.1.2.2.	Etude du solide.....	78
3.2.	Fissure modèle horizontale de 24 mm de longueur .....	81
3.2.1.	Paramètres d'expérimentation balayés pour une fissure horizontale.....	81
3.2.2.	Etude de l'évolution des cinétiques d'altération au sein d'une fissure modèle horizontale au cours du temps .....	82
3.2.3.	Etude de l'influence de l'ouverture sur le profil d'épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle horizontale .....	86
3.3.	Fissure modèle verticale de 24 mm de longueur .....	87
3.3.1.	Paramètres d'expérimentation étudiés pour une fissure verticale.....	87
3.3.2.	Etude de l'évolution des cinétiques d'altération au sein d'une fissure modèle verticale au cours du temps.....	88
3.3.3.	Etude de l'influence de l'ouverture sur le profil d'épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle verticale .....	91
3.4.	Expériences complémentaires .....	93
3.4.1.	Expérience sur des fissures modèles d'environ 24 mm de longueur .....	93
3.4.1.1.	Etude de l'influence d'une variation de l'ouverture le long de la fissure.....	93
3.4.1.2.	Etude de l'altération au sein de la fissure via des analyses de solution.....	95
3.4.2.	Expérience sur fissure modèle de 48 mm de longueur .....	96
4.	<i>Représentativité des expériences en milieu basique en ce qui concerne les mécanismes de transport ..</i>	99
4.1.	Expérience en statique.....	99
4.1.1.	Fissure modèle altérée en eau initialement pure .....	99
4.1.1.1.	Analyse de la solution.....	100
4.1.1.2.	Analyse du solide.....	100
4.1.2.	Fissure modèle altérée dans des solutions à pH tamponné.....	106
4.2.	Expérience en dynamique : une autre voie d'accélération des cinétiques d'altération.....	106
<b>Partie III :</b>	<b>Vers des systèmes complexes .....</b>	<b>111</b>
1.	<i>Thermoconvection.....</i>	<i>111</i>
1.1.	Introduction à l'écoulement convectif induit par un gradient thermique. ....	111
1.2.	Principe de l'expérimentation et formalisme mathématique .....	112
1.2.1.	Description mathématique.....	113
1.2.2.	Détermination des données fixes du problème .....	115
1.2.3.	Considération préliminaire .....	115
1.2.4.	Appareillage .....	117
1.3.	Expérimentation .....	119
1.3.1.	Paramètres d'expérimentation .....	119
1.3.2.	Caractérisation du solide .....	124
2.	<i>Interconnectivité.....</i>	<i>127</i>
2.1.	Etat de l'Art.....	127
2.1.1.	Les réseaux de fissures .....	127
2.1.2.	L'écoulement dans le réseau de fissures.....	128
2.1.3.	Transport réactif dans un réseau de fissures .....	129
2.2.	Réseau simple de fissure .....	130
2.3.	Altération en milieu basique .....	131
2.4.	Altération en eau initialement pure .....	133
3.	<i>Expérience intégrale.....</i>	<i>135</i>
3.1.	Description de l'expérience intégrale .....	135
3.1.1.	Le réseau de fissures.....	135
3.1.2.	L'appareillage d'altération .....	137
3.1.3.	Les conditions d'altération .....	138
3.2.	Suivi des paramètres d'altération au cours de l'expérimentation .....	138
3.2.1.	Contrôle de la température .....	138
3.2.2.	Suivi et ajustement du pH.....	139
3.3.	Analyse en solution – premiers résultats .....	140

<b>Partie IV : Modélisation des phénomènes couplés chimie/transport.....</b>	<b>143</b>
1. <i>Première approche d'estimation d'une vitesse convective : comment appréhender le couplage chimie transport dans une fissure ? .....</i>	<i>143</i>
1.1. Rappel de l'équation de transport en 1 D dans une fissure verticale.....	143
1.2. Méthodologie pour résoudre l'écoulement dans un réseau de fissures .....	144
1.3. Modèle à 1 dimension de transport dans une fissure associé à une cinétique d'altération d'ordre 0 .....	144
1.3.1. Description du terme source .....	145
1.3.2. Simplification du problème .....	146
1.3.3. Conditions d'altération .....	147
1.3.4. Estimation d'une vitesse convective avec une cinétique d'ordre 0 .....	148
1.4. Modèle à 1 dimension de transport dans une fissure associé à une cinétique d'altération d'ordre 1 .....	149
1.4.1. Détermination du problème .....	149
1.4.2. Estimation d'une vitesse convective déduite des profils d'épaisseur de la pellicule d'altération.....	150
1.4.2.1. Ajustement des expériences de fissures modèles horizontales.....	150
1.4.2.2. Ajustement des expériences sur fissure modèle verticale .....	153
2. <i>La modélisation de l'altération au sein d'une fissure modèle .....</i>	<i>155</i>
2.1. Les lois cinétiques pour l'altération du verre .....	155
2.2. Première approche de modélisation de l'altération au sein d'une fissure.....	160
2.2.1. Loi du premier ordre simple .....	160
2.2.2. Description du caractère protecteur du gel dans la loi d'altération du verre .....	161
2.2.3. Loi chimique combinant une loi du premier ordre avec la diffusion de l'eau dans le verre et une vitesse résiduelle constante .....	162
2.3. Modélisation de l'altération au sein d'une fissure par un code couplant chimie et transport.....	164
2.3.1. Outil de modélisation .....	164
2.3.1.1. Le code géochimique CHESS.....	164
2.3.1.2. Le code d'écoulement et de transport .....	165
2.3.1.3. Le couplage.....	166
2.3.2. Présentation du modèle.....	166
2.3.2.1. La loi d'altération du matériau.....	166
2.3.2.2. La transcription du modèle sous le formalisme de HYTEC .....	168
2.3.3. Modélisation des fissures modèles .....	169
2.3.3.1. Fissures modèles avec faces externes non protégées .....	169
2.3.3.2. Fissure modèles faces externes protégées altérées à pH 9 .....	175
2.3.4. Modélisation d'un réseau de fissures modèles simple.....	178
<b>Conclusion .....</b>	<b>183</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>187</b>
<b>Annexe A1 : Principe de la tomographie .....</b>	<b>197</b>
<b>Annexe A2 : Principe de la Microscopie électronique à Balayage (MEB) .....</b>	<b>198</b>
<b>Annexe A3 : Principe de l'Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP – AES) ....</b>	<b>200</b>
<b>Annexe A4 : Principe de la Diffraction des Rayons X (DRX) .....</b>	<b>201</b>
<b>Annexe A5 : Principe du Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectroscopy (ToF SIMS).....</b>	<b>202</b>
<b>Annexe B1 : Profil d'épaisseur de la pellicule d'altération formée au sein de deux fissures horizontales à différentes hauteurs dans le réacteur statique en milieu basique .....</b>	<b>204</b>
<b>Annexe B2 : Profil d'épaisseur de la pellicule d'altération formée au sein d'une fissure horizontale.....</b>	<b>205</b>
<b>Annexe B3 : Profil d'épaisseur de la pellicule d'altération formée au sein d'une fissure verticale avec bandes inversées .....</b>	<b>207</b>



<b>Annexe B4 : Profil d'épaisseur de la pellicule d'altération formée au sein d'une fissure verticale .....</b>	<b>208</b>
<b>Annexe B5 : Profil d'épaisseur de la pellicule d'altération formée au sein d'une fissure dont les faces externes sont protégées .....</b>	<b>210</b>
<b>Annexe C : Evolution du nombre de Péclet au cours du temps pour une fissure modèle de 60 <math>\mu\text{m}</math> d'ouverture .....</b>	<b>211</b>
<b>Annexe D : Etude de la pellicule d'altération par le biais d'une source monochromatique.....</b>	<b>212</b>

# Liste des tableaux

Tableau I - 1 : composition d'un verre SON 68 TC 42 C (sans platinoïdes). ....	29
Tableau I - 2 : résultats des études de modélisation de l'impact du taux de fracturation sur l'altération à 50 °C d'un colis de verre R7T7.....	42
Tableau I - 3 : surfaces et volumes des réseaux principal, secondaire et intégral .....	47
Tableau I - 4 : composition du verre archéologique étudié et celle d'un verre SON 68.....	49
Tableau II - 1 : type de réaction suivant les couples $\text{PeDa}_1$ étudiés par Dijk et Berkowitz (1998).....	65
Tableau II - 2 : épaisseur de verre altéré pour différentes expériences réalisées sur des fissures modèles en eau pure.....	66
Tableau II - 3 : ouverture de fissure modèle visée, type de cale utilisé (fil ou bande en téflon) et épaisseur de la cale. NP : mesure non possible. ....	68
Tableau II - 4 : types de dépôts étudiés et informations concernant leur comportement en altération. Les abréviations suivantes Si mono, A et NA signifient respectivement silicium monocristallin, adhérent et non-adhérent. Les durées associées à NA et A correspondent respectivement aux échéances auxquelles la décohésion a été constatée et aux durées d'expérimentation. ....	70
Tableau II - 5 : résultats de l'analyse de la pellicule d'altération externe formée en milieu basique.....	78
Tableau II - 6 : pourcentage massique d'oxydes contenus dans le verre SON 68 (composition de référence et analysée à la microsonde) et de la pellicule d'altération obtenue en milieu basique (par microsonde). LD = limite de détection. ....	79
Tableau II - 7 : pourcentage massique d'éléments contenus dans le verre sain et de la pellicule d'altération formée en milieu basique, obtenu par microsonde. ....	80
Tableau II - 8 : expérimentation sur fissures modèles d'ouverture 60 $\mu\text{m}$ maintenues horizontalement. .	81
Tableau II - 9 : expérimentation sur fissures modèles maintenues horizontalement pour différentes ouvertures.....	82
Tableau II - 10 : résultats des régressions linéaires appliquées aux gammes les plus externes de la fissure modèle horizontale : pentes, ordonnées à l'origine et coefficients de régression linéaire.....	84
Tableau II - 11 : résultats des régressions linéaires appliquées aux gammes les plus centrales de la fissure modèle horizontale : pentes, ordonnées à l'origine et coefficients de régression linéaire.....	84
Tableau II - 12 : expérimentation sur fissures modèles d'ouverture 60 $\mu\text{m}$ maintenues verticalement.....	87
Tableau II - 13 : expérimentation sur fissures modèles maintenues verticalement pour différentes ouvertures.....	88
Tableau II - 14 : résultats des régressions linéaires appliquées sur les gammes les plus centrales de la fissure modèle verticale : pentes, ordonnées à l'origine et coefficients de régression linéaire. ....	90
Tableau II - 15: description des expérimentations visant à tester l'influence d'une variation significative de l'ouverture sur le profil d'épaisseur de la pellicule d'altération. ....	94
Tableau II - 16 : paramètres choisis pour les expérimentations avec faces externes recouvertes initialement de silicone. ....	95
Tableau II - 17 : masse de verre altéré issue de l'altération au sein de la fissure modèle (déduite des mesures réalisées au MEB) et masse de verre altéré globale (déduite de la concentration en bore) pour les expérimentations sur des fissures modèle d'environ 24 mm de longueur avec faces externes initialement protégées. $\rho$ étant la masse volumique du verre ( $2,8 \cdot 10^6 \text{ g.m}^{-3}$ ), L étant la longueur et la largeur de la fissure (m), e étant l'épaisseur de la pellicule d'altération (m), $C_B$ étant la concentration en bore (g/l), V étant le volume (l) et $x_B$ étant la fraction du bore dans le verre.....	96
Tableau II - 18 : paramètres d'expérimentation balayés sur une fissure modèle de 48 mm de longueur. .	96
Tableau II - 19 : expérimentation sur fissures modèles d'ouverture 60 $\mu\text{m}$ et d'environ 24 mm de longueur altérées dans une solution initiale d'eau pure. ....	100
Tableau II - 20: paramètres de la régression multilinéaire sur les profils de concentration de lithium obtenus par ToF SIMS. ....	105
Tableau II - 21 : expérimentation sur fissures modèles d'ouverture 60 $\mu\text{m}$ et d'environ 24 mm de longueur dont les faces externes sont protégées par du silicone et maintenues horizontalement dans une solution tamponnée.....	106
Tableau II - 22 : paramètres des expérimentations réalisées en Soxhlet dérivé associés aux valeurs de pH, après stabilisation du système, et à l'épaisseur moyenne de la pellicule d'altération déduite des analyses en solution. ....	108

Tableau III - 1 : valeur théorique de la vitesse moyenne du fluide et du débit linéaire au sein de fissures modèles de longueur 24 mm séparées par une hauteur de 94 mm, induit par un gradient thermique de 5 °C. ....	116
Tableau III - 2 : données de comparaison avec les expériences en débit.....	117
Tableau III - 3 : paramètres d'expérimentations étudiés dans l'appareillage de thermoconvection. ....	119
Tableau III - 4 : concentration des éléments traceurs (chlore et potassium) dans l'enceinte gauche utilisée pour estimer la vitesse de convection, ainsi que cette vitesse. ....	120
Tableau III - 5 : vitesses convectives déduites de l'augmentation des concentrations en éléments traceurs (chlore et potassium) dans l'enceinte droite comparées à celles issues d'une analyse de la décroissance des concentrations en éléments traceurs dans l'enceinte gauche. ....	122
Tableau III - 6 : vitesse de convection déduite des concentrations en éléments traceurs en prenant en compte une évolution de la concentration dans l'enceinte gauche et la rétroaction du flux de l'enceinte droite vers l'enceinte gauche de l'expérience Therm2. ....	123
Tableau III - 7 : vitesse de convection déduite des concentrations en éléments traceurs en prenant en compte une évolution de la concentration dans l'enceinte droite et la rétroaction du flux de l'enceinte gauche vers l'enceinte droite de l'expérience Therm5. ....	123
Tableau III - 8 : comparaison de la vitesse convective moyenne déduite des évolutions des concentrations en traceurs dans l'enceinte droite avec la valeur théorique.....	124
Tableau III - 9 : paramètres d'expérimentation des réseau simple de trois fissures.....	130
Tableau IV - 1 : facteurs de rétention des éléments chimiques considérés .....	147
Tableau IV - 2 : constantes cinétiques considérées pour l'extérieur et l'intérieur de la fissure selon l'ouverture.....	147
Tableau IV - 3 : vitesse de convection déduite du modèle en 1 D avec une cinétique d'altération d'ordre 0. Le nombre de Péclet est calculé en considérant un coefficient de diffusion de $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .....	148
Tableau IV - 4 : influence de l'imprécision de la mesure de l'ouverture sur le calcul du nombre de Péclet. ....	149
Tableau IV - 5 : valeurs de $k_l/D$ obtenus par ajustement des données relatives aux expériences en milieu basique sur des fissures modèles horizontales ainsi que le coefficient de régression obtenu. ....	151
Tableau IV - 6 : données d'ajustement des expériences sur une fissure modèle horizontale en milieu basique avec un rapport $k_l/D$ constant de 23,5. ....	153
Tableau IV - 7 : évaluation de la vitesse convective déduite des expérimentation en milieu basique sur des fissures modèles verticales. ....	154
Tableau IV - 8 : phases considérées pour les éléments constitutifs du gel.....	167
Tableau IV - 9 : phases considérées pour les éléments constitutifs du gel.....	167
Tableau IV - 10 : composition en pourcentage molaire élémentaire en composants de base de CHESS pour le verre SON68.....	168
Tableau IV - 11 : constantes cinétiques associées à l'altération du verre SON68 et les exposants de dépendance en pH ou pOH.....	168
Tableau IV - 12 : paramètres de modélisation de l'expérimentation sur une fissure modèle de 60 $\mu\text{m}$ d'ouverture altérée 290 jours dans 100 ml d'eau pure.....	171
Tableau IV - 13 : paramètres de modélisation de l'expérimentation sur une fissure modèle de 60 $\mu\text{m}$ d'ouverture dont les faces externes sont protégées et qui est altérée 283 jours dans une solution à pH 9. ....	176
Tableau IV - 14 : paramètres de modélisation de la description 1 d'un réseau simple de fissure. ....	180
Tableau IV - 15 : paramètres de modélisation de la description 2 d'un réseau simple de fissure. ....	180
Tableau C - 1 : vitesse convective, U, et nombre de Péclet, Pe, obtenus en considérant le modèle 1D avec une cinétique d'ordre 0 pour différentes échéances.....	211

# Liste des figures

Figure I - 1 : cycle du combustible en France.....	25
Figure I - 2 : concept de stockage en couches géologiques profondes des déchets radioactifs HAVL. ....	26
Figure I - 3 : colis de verre dans son conteneur en inox et surconteneur en acier.....	26
Figure I - 4 : évolution du colis de verre R7T7 en condition de stockage au cours du temps.....	27
Figure I - 5 : structure du verre R7T7 seule et avec l'incorporation d'un produit de fission.....	28
Figure I - 6 : évolution de la concentration en bore, traceur de l'altération en mode statique. ....	30
Figure I - 7 : solubilité de la silice amorphe en fonction du pH à 25 °C (d'après Iler, 1979). Chaque symbole correspond à une source différente. ....	32
Figure I - 8 : image obtenue par tomographie au BAM sur un colis de verre de type R7T7. ....	38
Figure I - 9 : schéma d'installation d'un "Soxhlet Gros bloc". ....	39
Figure I - 10 : image d'un colis de verre de type R7T7 dans un panier percé. ....	40
Figure I - 11 : évolution des concentrations en éléments majeurs au cours du temps (à 90 °C) pour le bloc H95CV07 en soxhlet. Les flèches rouges correspondent à des ajouts d'eau.....	41
Figure I - 12 : schéma de principe de la découpe du bloc H95CV07. ....	44
Figure I - 13 : photo de la demi coupe longitudinale restante d'un colis de verre de type R7T7 (H95CV07). .....	44
Figure I - 14 : réplique effectuée vers le cœur sur la coupe 5 du bloc H95CV07 observée au MEB.....	45
Figure I - 15 : répliques effectuées sur la coupe 2 (à gauche) et sur la coupe 4 (à droite) mettant en évidence des saillies donc des fissures dans le verre dont l'ouverture est de quelques microns. ....	46
Figure I - 16 : vue de dessus de la coupe transversale numéro 3 du bloc H95CV07. ....	46
Figure I - 17 : réseau de fissure en 3 D, obtenu par reconstitution de coupes tomographiques, constitué de deux sous réseaux : un réseau de fissure principal (en rouge sur l'image de gauche) et un réseau de fissure secondaire (en rouge l'image de droite).....	47
Figure I - 18 : photographies du réseau de fissures contenu dans des verres archéologiques (à gauche) et dans un colis de verre R7T7 (à droite).....	49
Figure II - 1 : schéma de dimension d'une fissure (à gauche) et du référentiel utilisé (à droite). ....	52
Figure II - 2 : longueurs caractéristiques d'une fissure rugueuse.....	55
Figure II - 3 : représentation schématique du solide après des tests de percolation sur des fissures lisses (a, b, c, e, f et g) ou rugueuses (d) pour différents débit (Q) et mélange HCl et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (d'après Singurindy et Berkowitz, 2005). ....	62
Figure II - 4 : Schéma de principe d'expérience sur fissures modèles.....	66
Figure II - 5 : épaisseur de la pellicule d'altération suivant sa position dans la fissure modèle dans des expérimentations à différentes échéances pour une ouverture de 60 µm (en dessus, a) à différentes ouvertures au bout de 28 jours (en dessous, b).....	67
Figure II - 6 : photographie prise au microscope de l'ouverture d'une fissure modèle, ayant pour écartement visé 60 µm, avec un fil de 38 µm comme référence. ....	68
Figure II - 7 : image obtenue au microscope électronique à balayage (MEB) d'une partie de tranche d'une pastille de verre de type R7T7 altérée en eau pure pendant 2 mois à 90 °C et en eau initialement pure.....	69
Figure II - 8 : vue de dessus d'une expérience à 90 °C sur une fissure modèle verticale (en dessus, a) et fissure modèle après altération en milieu basique (en dessous, b).....	72
Figure II - 9: observation de précipités à l'extérieur d'une fissure modèle altérée dans une solution de NaOH à 0,31 mol/l pendant 2 mois à 90 °C (à gauche, a) en électrons secondaires et à l'intérieur d'une fissure altérée dans une solution de NaOH à 0,25 mol/l pendant 119 jours à 90 °C (à droite, b). .....	73
Figure II - 10 : observation de différentes phases cristallisées formées dans une solution de NaOH à 0,31 mol/l à l'extérieur d'une fissure altérée pendant 4 mois à 90 °C (à gauche, a) et à l'intérieur d'une fissure altérée pendant 2 mois (à droite, b). ....	73
Figure II - 11 : analyse qualitative des différentes phases dans une fissure.....	74
Figure II - 12 : cartographie d'une zone présentant la pellicule d'altération (1), la fine couche de phyllosilicates recouvrant cette dernière (2), des précipités en forme d'«oursin» (3 pour la périphérie et 4 pour le cœur) et un précipité potentiellement de type zéolithique (5).....	75
Figure II - 13 : diagramme de DRX des précipités formés en solution dans une expérimentation réalisée en milieu basique avec une fissure modèle verticale de 160 µm d'ouverture pendant 73 jours.....	76
Figure II - 14 : diagramme de DRX des précipités formés en solution dans une expérimentation réalisées en milieu basique avec une fissure modèle verticale de 800 µm d'ouverture pendant 127 jours.....	77

Figure II - 15 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle horizontale à différentes échéances. ....	82
Figure II - 16 : découpage en gamme de distance au sein de la fissure normalisée par la longueur totale pour une fissure horizontale. ....	83
Figure II - 17 : épaisseur de la pellicule d'altération au cours du temps pour les gammes de distance au sein de la fissure normalisée sur la longueur totale : 0 – 0,01 / 0,99 – 1 / 0,4 – 0,5 / 0,5 – 0,6. ....	83
Figure II - 18 : évolution de la pente de l'équation linéaire décrivant la formation de la pellicule d'altération au cours du temps selon la position dans la fissure et en considérant une symétrie au système. Le point en rouge est non représentatif puisque déterminé à partir de deux valeurs. ....	85
Figure II - 19 : évolution de l'ordonnée à l'origine de l'équation linéaire décrivant la formation de la pellicule d'altération au cours du temps selon la position dans la fissure et en considérant une symétrie au système. ....	85
Figure II - 20 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle pour différentes ouvertures (à différentes échéances). ....	86
Figure II - 21 : image au MEB en électron rétrodiffusé de l'intérieur d'une fissure modèle horizontale d'ouverture 520 µm altéré en condition basique. ....	87
Figure II - 22 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle verticale altérée dans une solution basique à 0,25 mol/l, à différentes échéances. Les mesures sont effectuées en partant du sommet de la fissure. ....	88
Figure II - 23 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle verticale altérée dans une solution basique à 0,31mol/l pendant 55 et 112 jours comparée à une expérience menée à 0,25 mol/l pendant 54 jours. Les mesures sont effectuées en partant du sommet de la fissure. ....	89
Figure II - 24 : découpage en gamme de distances au sein de la fissure normalisée par la longueur totale pour une fissure verticale. ....	89
Figure II - 25 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle verticale altérée dans une solution basique à 0,25 mol/l, à différentes échéances. ....	90
Figure II - 26 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle verticale altérée dans une solution basique à 0,25 mol/l, à différentes échéances. ....	90
Figure II - 27 : évolution de la pente de l'équation linéaire décrivant la formation de la pellicule d'altération au cours du temps selon différentes gammes de position et en partant du sommet de la fissure. ....	91
Figure II - 28 : évolution de l'ordonnée à l'origine de l'équation linéaire décrivant la formation de la pellicule d'altération au cours du temps selon différentes gammes de position et en partant du sommet de la fissure. ....	91
Figure II - 29 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle verticale pour des ouvertures de 60 µm, 80 µm et 200 µm. Les mesures sont effectuées en partant du sommet de la fissure. ....	92
Figure II - 30 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle verticale des ouvertures de 40 µm, 60 µm et 160 µm. Les mesures sont effectuées en partant du sommet de la fissure. ....	92
Figure II - 31 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure selon la distance normalisée à la longueur totale de la fissure. ....	94
Figure II - 32 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure, en partant du sommet, selon la distance normalisée à la longueur totale de la fissure. La distance normalisée égale à 0 (ou 1) correspond au sommet (respectivement au bas) de la fissure modèle. ....	95
Figure II - 33 : représentation schématique d'une face d'une fissure modèle de 48 mm, construite à partir de deux pastilles de verre et maintenue par une couche de silicone. ....	96
Figure II - 34 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure selon la distance normalisée à la longueur totale de la fissure au sein de fissures modèles verticale ou horizontale d'environ 48 mm de longueur. Pour la fissure modèle verticale, la distance normalisée égale à 0 (ou 1) correspond au sommet (respectivement au bas) de la fissure modèle. ....	97
Figure II - 35 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure selon la distance normalisée à la longueur totale de la fissure au sein de fissures modèles verticales d'ouverture 60 µm et d'approximativement 24 et 48 mm de longueur, et altérées dans un volume respectif de 70 ml (20 jours) et 300 ml (28 jours). La distance normalisée égale à 0 (ou 1) correspond au sommet (respectivement au bas) de la fissure modèle. ....	97
Figure II - 36 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein de fissures modèles verticales d'ouverture 60 µm et d'approximativement 24 et 48 mm de longueur, et altérées dans un volume respectif de 70 ml (20 jours) et 300 ml (28 jours). Le profil d'épaisseur au sein d'une fissure modèle verticale d'approximativement 24 mm de longueur est répété deux fois à la suite. La flèche indique que le deuxième profil est décalé de 24 mm vers la droite. ....	98
Figure II - 37 : schéma synoptique résumant les conclusions issues des expérimentations en milieu basique. ....	99

Figure II - 38 : photographies des surfaces internes des pastilles constitutives des fissures modèles altérées pendant 700 jours maintenues horizontalement (a) et verticalement (b). .....	100
Figure II - 39 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle verticale altérée pendant 203 jours. ....	101
Figure II - 40 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle verticale altérée pendant 290 jours. ....	101
Figure II - 41 : profil d'intensité normalisée du sodium, du lithium, du bore et de l'hydrogène à 1,6 mm du bas de la fissure modèle. ....	102
Figure II - 42 : profil d'intensité normalisée du sodium, du lithium, du bore et de l'hydrogène à 23 mm du bas de la fissure modèle. ....	103
Figure II - 43 : profil d'intensité normalisée du lithium, du calcium du zirconium et de l'aluminium à 1,6 mm du bas de la fissure modèle. ....	103
Figure II - 44 : profil d'intensité normalisée du lithium, du fer, du nickel, du zinc et du césium à 1,6 mm du bas de la fissure modèle. ....	104
Figure II - 45 : profil d'intensité normalisée du zinc, du lithium à 1,6 mm du bas de la fissure modèle. ....	104
Figure II - 46 : épaisseurs de la pellicule d'altération et du gel obtenues à 90 °C en eau pure au bout de 15 jours déduite du profil d'intensité du bore et du lithium obtenu par analyse ToF SIMS. ....	105
Figure II - 47 : photographies des surfaces internes des pastilles constitutives des fissures modèles altérées à pH 7,8 (a) et 9 (b). ....	106
Figure II - 48 : montage de Soxhlet dérivé. ....	107
Figure II - 49 : photographie d'un montage en Soxhlet dérivé. ....	107
Figure II - 50 : photographie des irisations visibles sur la surface de la pastille constituant la partie interne de la fissure pour l'ensemble des expérimentations réalisées en Soxhlet dérivé. ....	109
Figure III - 1 : schéma de principe des expériences de thermoconvection. $T_1$ et $T_2$ sont les températures imposées dans les enceintes, avec $T_1 > T_2$ . ....	112
Figure III - 2 : dimension de l'appareillage de thermoconvection. ....	113
Figure III - 3 : masse volumique de l'eau en fonction de la température. Données issues du HandBook (1998). ....	115
Figure III - 4 : vitesse d'altération, $R$ en $\text{m.j}^{-1}$ , en fonction du débit surfacique, $Q/S$ en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . « $Q/S$ Disposal » et « Residual rate », sur la figure, représentent respectivement le débit réaliste en stockage et la vitesse résiduelle mesurée en statique (Gin <i>et al.</i> , 2005). ....	116
Figure III - 5 : vue d'ensemble de l'appareillage de thermoconvection. ....	117
Figure III - 6 : schéma de principe de l'expérience de thermoconvection (les dimensions ne sont pas respectées). ....	118
Figure III - 7 : enceinte centrale montée contenant deux fissures modèles séparées par un plot en téflon, après une expérimentation. ....	118
Figure III - 8 : évolution des températures (associée à l'axe des ordonnées à gauche) et de la variation de la température (associée à l'axe des ordonnées à droite) dans l'expérience Therm1. Les flèches indiquent l'axe associé aux données représentées. ....	119
Figure III - 9 : régression linéaire sur l'évolution des concentrations en éléments traceurs dans l'enceinte droite des expériences Therm 1 (a), Therm 2 (b), Therm3 (c) et Therm 5 (d). ....	122
Figure III - 10 : régression linéaire sur l'évolution des concentrations en éléments traceurs dans l'enceinte gauche de l'expérience Therm 1. Les deuxièmes points n'ont pas été intégrés à la régression linéaire. ....	123
Figure III - 11 : mesure MEB de la pellicule d'altération au sein de la fissure dans la direction du flux convectif imposé pour l'expérimentation Therm1 (60 $\mu\text{m}$ d'ouverture de fissure, 44 jours). ....	124
Figure III - 12 : mesure MEB de la pellicule d'altération au sein de la fissure dans la direction du flux convectif imposé pour l'expérimentation Therm3 (200 $\mu\text{m}$ d'ouverture de fissure, 28 jours). ....	125
Figure III - 13 : photographies d'une des deux pastilles constituant les fissures modèles supérieure et inférieure d'ouverture 60 $\mu\text{m}$ altérés 44 jours sous un gradient de 4 à 5 °C (Therm1). ....	125
Figure III - 14 : photographies d'une des deux pastilles constituant les fissures modèles supérieure et inférieure d'ouverture 80 $\mu\text{m}$ altérées 36 jours sous un gradient de 5 °C (Therm2). ....	126
Figure III - 15 : photographies d'une des deux pastilles constituant les fissures modèles supérieure et inférieure d'ouverture 200 $\mu\text{m}$ altérées 28 jours sous un gradient de 4 °C (Therm3). ....	126
Figure III - 16 : photographies d'une des deux pastilles constituant les fissures modèles supérieure et inférieure d'ouverture 40 $\mu\text{m}$ altérées 4 jours sous un gradient de 4 °C (Therm4). ....	126
Figure III - 17 : photographies d'une des deux pastilles constituant les fissures modèles supérieure et inférieure d'ouverture 200 $\mu\text{m}$ altérées 37 jours sous un gradient de 5 °C (Therm5). ....	127
Figure III - 18 : réseau de trois fissures simples : photographie (à gauche) et représentation schématique du réseau (à droite). ....	130
Figure III - 19 : image au MEB en électrons rétro-diffusés de l'intersection de la fissure modèle verticale et fissure modèle horizontale inférieure pour deux sections polies différentes. ....	131

Figure III - 20 : image au MEB en électrons rétro-diffusés de l'intersection de la fissure modèle verticale et fissure modèle horizontale supérieure. ....	131
Figure III - 21 : image au MEB en électrons rétro-diffusés d'un précipité au sein du réseau. ....	131
Figure III - 22 : épaisseur de la pellicule d'altération en fonction de la distance normalisée au sein des fissures modèles constituant le réseau de fissures. ....	132
Figure III - 23 : épaisseur de la pellicule d'altération en fonction de la distance normalisée au sein de la fissure modèle verticale du réseau simple de fissures et d'une fissure modèle verticale altérée pendant 84 jours. ....	132
Figure III - 24 : masses équivalentes déduites des éléments relâchés en solution pour un réseau de fissures (en I) altéré en eau initialement pure. ....	133
Figure III - 25 : photographie des surfaces internes de la fissure modèle horizontale supérieure. ....	134
Figure III - 26 : photographie des surfaces internes de la fissure modèle horizontale inférieure. ....	134
Figure III - 27 : photographie des surfaces internes de la fissure modèle verticale. ....	134
Figure III - 28 : représentation schématique du réseau de fissures en 3D (à gauche) et en 2D (à droite) monté pour l'expérience intégrale. ....	135
Figure III - 29 : photographies du montage des colonnes constitutives du réseau de fissures de l'expérience intégrale. ....	136
Figure III - 30 : représentation schématique de l'appareillage d'altération de l'expérience intégrale en fonctionnement. ....	137
Figure III - 31 : photographie de l'expérience intégrale présentant une vue d'ensemble de l'expérimentation (à gauche) et une vue spécifique des enceintes d'altération (à droite). ....	137
Figure III - 32 : suivi de la température dans les enceintes droite et gauche de l'expérience. ....	138
Figure III - 33 : suivi du gradient thermique imposé entre les enceintes gauche et droite de l'expérience intégrale. ....	139
Figure III - 34 : suivi du pH mesuré et ajusté dans l'enceinte gauche de l'expérience intégrale. ....	140
Figure III - 35 : suivi du pH mesuré et ajusté dans l'enceinte droite de l'expérience intégrale. ....	140
Figure III - 36 : masses de verre altéré équivalentes déduites des concentrations en bore pour l'enceinte droite et pour l'enceinte gauche. ....	141
Figure IV - 1 : représentation schématique d'un réseau de fissures plongé dans une solution et soumis à un gradient de température $T_2-T_1$ . ....	144
Figure IV - 2 : évolution du rapport $k_1/D$ en fonction de la durée des expérimentations. ....	152
Figure IV - 3 : évolution du rapport $k_1/D$ en fonction de la longueur de la fissure modèle. ....	152
Figure IV - 4 : évolution du rapport $k_1/D$ en fonction de l'ouverture de la fissure modèle. ....	152
Figure IV - 5 : les étapes réactionnelles conduisant à l'altération des verres nucléaires, selon Grambow 1985. ....	156
Figure IV - 6 : étapes réactionnelles représentant l'altération d'un verre nucléaire. ....	156
Figure IV - 7 : étapes réactionnelles simplifiées représentant l'altération d'un verre nucléaire. ....	156
Figure IV - 8 : représentation schématique de l'altération du verre en considérant le caractère protecteur du gel formant une barrière diffusive. ....	162
Figure IV - 9 : perte de masse normalisée au cours du temps pour une expérimentation réalisée sur une fissure modèle de 60 $\mu\text{m}$ d'ouverture altérée pendant 290 jours. ....	169
Figure IV - 10 : description d'une fissure modèle de manière explicite. ....	170
Figure IV - 11 : description retenue pour une fissure modèle altérée en eau pure. $\omega_0$ et $\omega_1$ sont les porosités des différentes zones et $(S/V)$ le rapport surface réactive sur volume. ....	170
Figure IV - 12 : comparaison des concentrations en silicium issues de la modélisation et de l'expérimentation obtenues au cours de l'altération d'une fissure modèle en eau pure pendant 290 jours. ....	172
Figure IV - 13 : comparaison des concentrations en bore issues de la modélisation et de l'expérimentation obtenues au cours l'altération d'une fissure modèle en eau pure pendant 290 jours. ....	172
Figure IV - 14 : comparaison des concentrations en sodium issues de la modélisation et de l'expérimentation obtenues au cours de l'altération d'une fissure modèle en eau pure pendant 290 jours. ....	173
Figure IV - 15 : évolution du pH au cours du temps à l'extérieur de la fissure selon la modélisation et l'expérimentation. ....	173
Figure IV - 16 : quantité de phases précipitant au cours du temps dans le modèle complet. ....	174
Figure IV - 17 : comparaison des activités en espèce $\text{NaSiO}_3(\text{aq})$ déterminées par les deux modèles à l'extérieur de la fissure. ....	174
Figure IV - 18 : profil d'épaisseur de verre altéré au sein d'une fissure déduites de la modélisation comparée avec des mesures expérimentales de la pellicule d'altération. ....	175
Figure IV - 19 : description retenue pour une fissure modèle dont les faces externes sont protégées. $\omega_0$ et $\omega_1$ sont les porosités des différentes zones et $(S/V)$ le rapport surface réactive sur volume. ....	176

Figure IV - 20 : évolution de la concentration en bore et en lithium dans la solution homogène issues de l'expérimentation et de la modélisation. ....	176
Figure IV - 21 : profil d'épaisseur de verre altéré au sein d'une fissure dont les faces externes sont protégées. ....	177
Figure IV - 22 : profil de concentration en bore déduite de la modélisation, sans précipitation de phases cristallisées à plusieurs échéances. ....	177
Figure IV - 23: principe de la boucle de recyclage dans HYTEC. ....	178
Figure IV - 24 : profil d'épaisseur de verre altéré au sein d'une fissure modèle dans laquelle une vitesse convective est imposée. ....	178
Figure IV - 25 : réseau simple de fissure de 60 $\mu\text{m}$ d'ouverture et zone décrite en modélisation délimité par les pointillés rouges. ....	179
Figure IV - 26 : représentation schématique de la description 1 d'un réseau simple de fissure modèle dans HYTEC. $\omega_0$ , $\omega_1$ et $\omega_2$ sont les porosités des différentes zones et (S/V) le rapport surface réactive sur volume. ....	179
Figure IV - 27 : représentation schématique de la description 2 d'un réseau simple de fissure. $\omega_0$ et $\omega_1$ sont les porosités des différentes zones et (S/V) le rapport surface réactive sur volume. ....	180
Figure IV - 28: évolution des concentrations en bore au cours du temps à l'extérieur du réseau simple de fissures. ....	181
Figure IV - 29 : évolution des concentrations en bore dans la description 1 du réseau de fissures. Les distances positives correspondent à l'intérieur du réseau simple de fissures. ....	181
Figure A1 - 1 : positionnement des détecteurs suivant les générations des appareillages (Thiery et Gerstenmayer, 2002). ....	197
Figure A2 - 1 : schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (Paqueton et Ruste, 2006). ....	198
Figure A2 - 2 : principales émission électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon (Paqueton et Ruste, 2006). ....	199
Figure A3 - 1 : Schéma d'une torche à plasma ICP (Schwedt, 1993). ....	200
Figure A3 - 2 : Schéma d'une cellule de détection à plusieurs capteurs (Schwedt, 1993). ....	200
Figure A4 - 1 : représentation de l'interaction rayonnement X – matière pour différents plans cristallins lorsque le rayonnement incident forme un angle $\theta$ avec l'échantillon. ....	201
Figure A4 - 2 : schéma d'un diffractomètre (Broll, 1996). ....	201
Figure A5 - 1 : schéma fonctionnel du ToF SIMS (Biophy Research). ....	202
Figure A5 - 2 : schéma d'une cascade au sein du matériau engendré par les ions primaires (à gauche) et observation au MEB des zones d'abrasion et d'analyse obtenues par ToF SIMS (à droite). (Données Biophy Research et Ion-TOF). ....	202
Figure C - 1: évolution des cinétiques d'altération moyenne (à gauche) et maximum (à droite) en fonction du temps. ....	211
Figure C - 2 : la vitesse convective, U, et nombre de Péclet, Pe, obtenus en considérant le modèle 1D avec une cinétique d'ordre 0 selon les différentes échéances. ....	211
Figure D - 1 : schéma du montage optique mis en place pour étudier la pellicule d'altération sur une pastille de verre SON68, constitutive d'une fissure modèle, en lumière monochromatique. ....	212
Figure D - 2 : Photographie d'une pastille de verre, constitutive d'une fissure modèle horizontale altérée à pH 9 pendant 283 jours, éclairée par un laser (à gauche) ainsi que le profil d'intensité relatif à une ligne d'analyse (à droite), représentée en rouge sur la photographie. ....	212
Figure D - 3 : Photographie d'une pastille de verre, constitutive d'une fissure modèle horizontale altérée à pH 7,8 pendant 302 jours, éclairée par un laser (à gauche) ainsi que le profil d'intensité relatif à une ligne d'analyse (à droite), représentée en rouge sur la photographie. ....	213
Figure D - 4 : Photographie d'une pastille de verre, constitutive d'une fissure modèle supérieure altérée sous un gradient thermique et correspondant à l'expérimentation Therm 2, éclairée par un laser (à gauche) ainsi que le profil d'intensité relatif à une ligne d'analyse (à droite), représentée en rouge sur la photographie. ....	213





# Introduction

Une des préoccupations essentielles concernant les déchets nucléaires de haute activité est leur devenir sur le long terme (typiquement plusieurs centaines de milliers d'années). Les recherches relatives à leur gestion, définies par les lois du 30 décembre 1991 et du 28 juin 2006, doivent aboutir à la détermination d'une solution pérenne et adaptée aux contraintes imposées par la très longue durée. La loi Bataille (du 30 décembre 1991) avait fixé les trois axes de recherche : la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue, le stockage dans des formations géologiques profondes et enfin l'entreposage de longue durée en surface. Elle a également abouti à la création de l'Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) en tant qu'établissement public industriel et commercial. Cette dernière a pour mission de concevoir, de réaliser et de mettre en place les filières de stockage adaptées à chaque type de déchet radioactif.

Les déchets nucléaires de haute activité issus du traitement des combustibles des réacteurs à eau légère sont vitrifiés pour former des colis de verre R7T7. L'Andra travaille notamment sur le concept « multi barrières » de stockage dédié à ces colis de déchets vitrifiés. Dans ce cadre, plusieurs barrières seraient mises en place pour garantir le confinement des éléments radioactifs, par l'intermédiaire du verre, du surconteneur en acier non allié et de l'argile. Dans ces conditions, le principal agent de détérioration de ces barrières, qui conduit à la dissémination des éléments radioactifs, est l'eau. Par conséquent, la performance du verre est intimement liée à son comportement en présence d'eau.

Les études réalisées au CEA dans ce domaine, qui sont notamment menées par le LCLT (Laboratoire d'étude du Comportement à Long Terme) à Marcoule, visent à déterminer le comportement des matrices de confinement face à l'altération par l'eau. Elles s'intéressent principalement au verre SON 68, qui est le simulant inactif du verre R7T7, car les expérimentations sur les verres actifs se révèlent délicate à mettre en œuvre. La méthodologie associée à ces études fait l'objet de la norme EU ENV 12920. Elle prévoit l'identification des mécanismes d'altération du verre par l'eau, en étudiant :

- d'une part les paramètres intrinsèques au verre : composition du verre, radioactivité, fracturation,
- d'autre part l'influence de paramètres d'environnement : pH, température, composition et débit de la solution d'altération, matériaux d'environnement (produits de corrosion, argile ...).

La fracturation des colis de verre de type R7T7 résulte du relâchement des contraintes au cours du scénario de refroidissement. Le réseau de fissures induit engendre une augmentation significative de la surface potentiellement accessible à l'eau. Ce phénomène est important dans la mesure où la quantité de verre altéré dépend de la surface réactive. Néanmoins, toutes les surfaces ne sont pas soumises au même régime cinétique d'altération. En effet, les surfaces les plus confinées (au sein du réseau) s'altèrent généralement moins rapidement que les surfaces externes. Ces considérations sont à l'origine d'un certain nombre de questionnements :

- Quelle est la proportion de la surface générée par le réseau de fissures par rapport à la surface totale ?
- Est-ce que la surface générée par le réseau de fissures correspond à la surface accessible à l'eau (surface réactive) ?

- La surface accessible à l'eau évolue-t-elle ? Si oui, augmente-t-elle (effet des contraintes mécaniques en stockage, corrosion sous contrainte) ou diminue-t-elle (colmatage) ?
- A long terme, le même régime de vitesse peut-il être considéré sur l'ensemble des surfaces constituantes du colis ?
- Quelle est la contribution des surfaces internes (réseau de fissures) à l'altération globale ?

Cette thèse s'inscrit dans cette thématique. Elle a pour objectif de mieux comprendre la phénoménologie et les mécanismes mis en jeu dans l'altération des colis de verre de type R7T7 fracturé.

La cinétique d'altération observée au cours des tests de lixiviation sur du verre nucléaire résulte de l'hydrolyse du réseau vitreux, de la formation d'une pellicule d'altération (dont la microstructure évolue avec la profondeur), de phénomènes de diffusion (échange ionique et diffusion réactive) au travers de cette couche d'altération inhomogène en évolution, et de la précipitation de phases secondaires. Les cinétiques associées à ces mécanismes sont influencées par de nombreux facteurs chimiques (environnement, pH, ...) mais aussi géométrique (S/V : rapport de la surface réactive sur le volume de solution) ou hydrologique (diffusion, convection). Ces différents mécanismes de transport dans la solution peuvent conduire à des conditions d'altération bien différentes, par renouvellement plus ou moins rapide du lixivié. Il est donc crucial de prévoir et quantifier leur impact sur l'altération du verre et leur importance relative. Ces études contribuent au développement d'un modèle à la fois robuste et réaliste permettant de rendre compte de l'altération des colis de verre de type R7T7 en condition de stockage géologique.

Les résultats relatifs aux expérimentations sur des colis de verre échelle 1 mettent en évidence la complexité du couplage chimie transport à cette échelle. Il était donc nécessaire de procéder par étape, en commençant par des objets modèles beaucoup plus simples pour aller vers des réseaux plus complexes. Ce mémoire retrace ce cheminement vers la description explicite du couplage chimie transport dans le bloc de verre nucléaire fracturé.

Le premier chapitre décrit le contexte et la problématique de l'altération du verre SON 68 en présence d'eau. Les mécanismes chimiques à l'origine de la lixiviation du verre SON 68 sont présentés, ainsi qu'un état de la problématique de la fracturation en lien avec les premières études réalisées sur des blocs échelle 1. Pour finir, un bilan sur l'implication des récents résultats obtenus sur des colis de verre de type R7T7 et sur les verres archéologiques est établi.

Le deuxième chapitre porte sur l'altération et plus spécifiquement sur le couplage chimie transport au sein de fissures modèles. Cette partie s'attache à décrire les expérimentations mises en œuvre ainsi que les résultats obtenus. En parallèle d'expérimentations en statique en eau pure, deux voies d'accélération des cinétiques d'altération du verre sont étudiées : une solution d'altération à pH fortement basique et un renouvellement permanent de la solution.

La troisième partie est dédiée aux études menées sur des systèmes plus complexes mettant en œuvre des appareillages spécifiques. Le premier volet est relatif à des expériences de thermoconvection. Il s'agit d'étudier l'influence d'un transport convectif induit par un gradient thermique. Le deuxième volet concerne les réseaux de fissures, en commençant par l'étude de l'altération d'un réseau simple de trois fissures, en milieu basique et en eau pure, qui aboutit à la mise en place d'une expérience intégrale dans laquelle un réseau de fissures connu est altéré dans des conditions maîtrisées (température, pH).

La dernière partie propose des modèles permettant d'estimer la vitesse convective induite par des gradients de densité dans une fissure modèle, en faisant des hypothèses simples sur la cinétique d'altération. De plus, les premiers travaux relatifs à la description de l'altération dans une fissure et dans un réseau simple de fissures par le biais d'un code géochimique couplant chimie et transport sont présentés.



# Partie I : La fracturation une problématique complexe : nécessité d'une approche multiéchelle

## 1. Les déchets nucléaires et leur devenir

L'énergie nucléaire en France représente environ 78 % de la production d'électricité, assurant un taux d'indépendance énergétique de 50 %. Cette production s'accompagne inévitablement de la création de déchets nucléaires, dont la quantité est limitée par le traitement du combustible utilisé. Ce procédé permet de récupérer 96 % du combustible utilisé, dont 95 % sous forme d'uranium et 1 % sous forme de plutonium. Ce dernier est recyclé dans les combustibles Mox. Les déchets « ultimes », demeurant après le retraitement, correspondent à 4 % du volume total des combustibles utilisés. Ce sont ces déchets qui sont conditionnés en vue d'un futur stockage définitif. Moins de 1 % des déchets sont hautement radioactifs. La vitrification est désignée comme le procédé de conditionnement de référence pour ce type de déchet. Elle permet de faciliter leur manutention et d'éviter toute dispersion des matières radioactives (voir 1.2 pour une explication complémentaire sur le choix de la vitrification). La figure suivante illustre le processus de traitement et du recyclage du combustible.

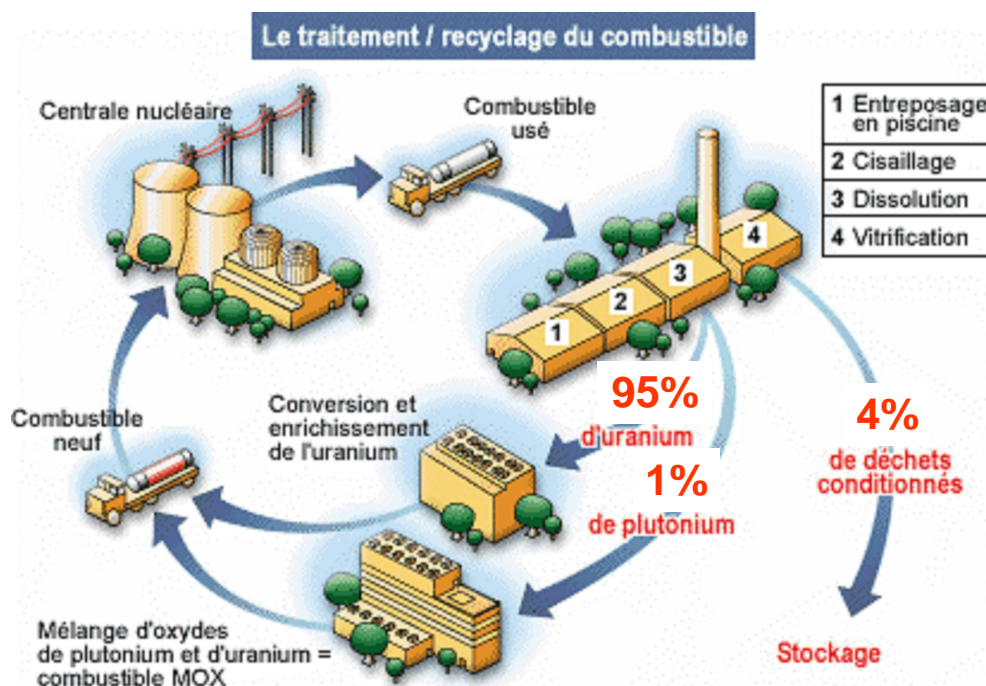
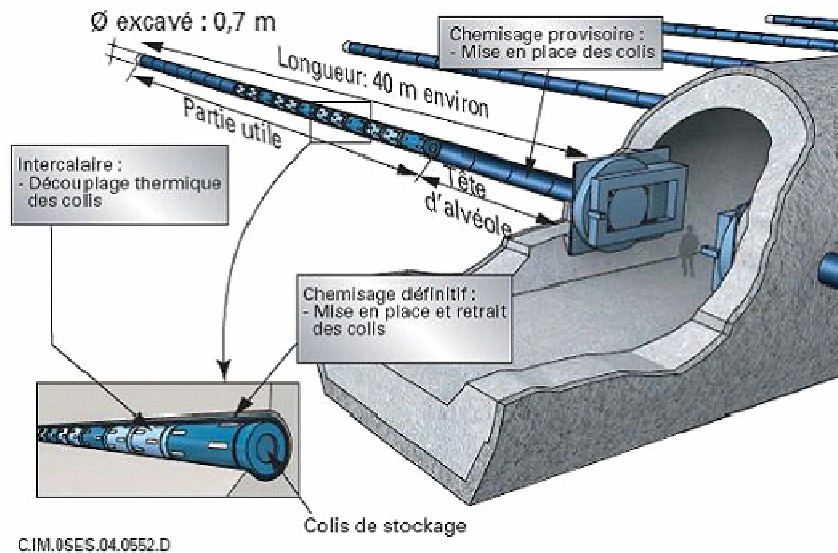


Figure I - 1 : cycle du combustible en France.

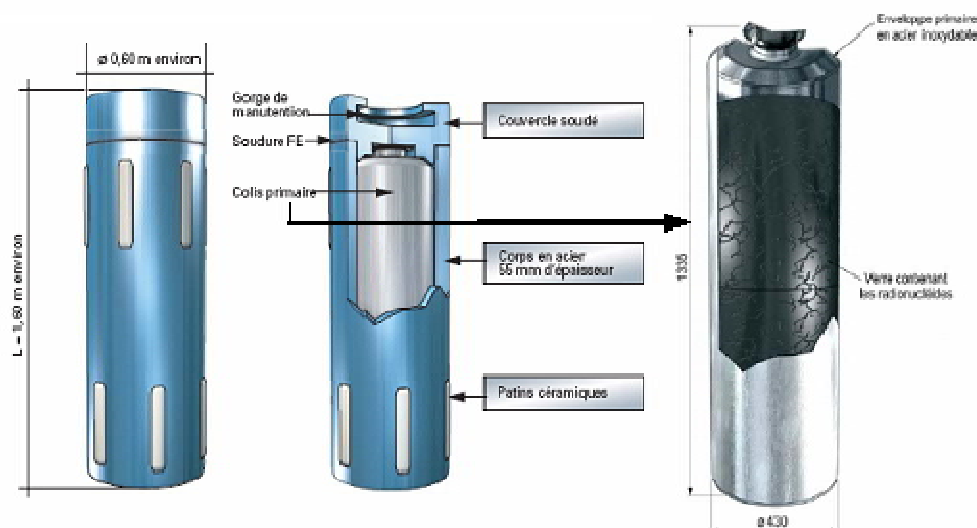
La tenue des colis vitrifiés contenant des déchets hautement radioactifs, séparés de l'uranium et du plutonium valorisable au cours du retraitement, doit être évaluée sur des périodes pouvant atteindre plusieurs centaines de milliers d'années. Les recherches sur le comportement à long terme de ces colis ont été encadrées pendant 15 ans par l'axe 3 de la loi du 30 décembre 1991, appelée aussi loi Bataille. Au terme de ces 15 ans, la faisabilité de principe d'un stockage géologique des déchets vitrifiés en milieu argileux a été établie. Par la suite, la loi du 28 juin 2006 a pris le relais en définissant des échéances pour chaque axe de recherche. La demande d'autorisation de stockage sera instruite en 2015, prolongeant d'autant les études qui y sont relatives. Puis, si elle est acceptée, la mise en exploitation du centre de stockage interviendra en 2025.

Les recherches réalisées dans le cadre de cette loi ont conduit l'Andra à mettre au point un concept de stockage appliqué à la couche d'argilite du Callovo-Oxfordien du N.E. du bassin parisien répondant aux exigences de sûreté. Ce concept prévoit la mise en place de plusieurs barrières de confinement (concept multi-barrière) (Andra, 2005), retardant le relâchement et limitant la dispersion des radionucléides contenus dans le verre via le principal agent de détérioration : l'eau. Concrètement, les colis de déchets HAVL (haute activité durée de vie longue), introduits dans des surconteneurs en acier faiblement allié, sont placés dans des alvéoles horizontales creusées dans de l'argile (voir Figure I - 2).



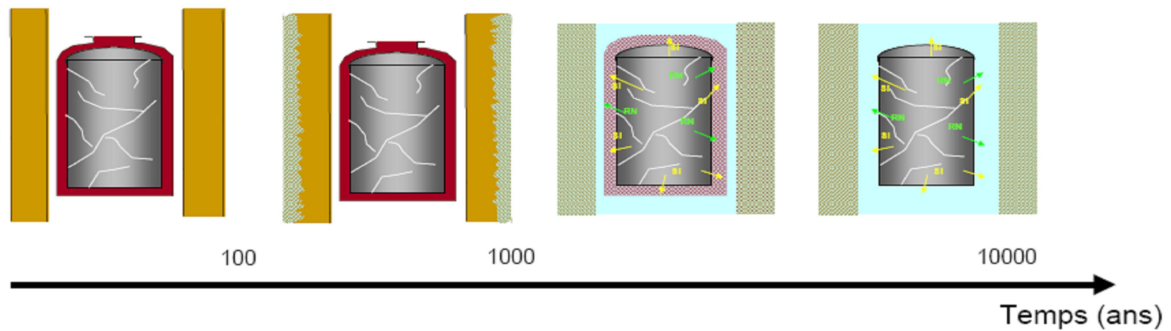
**Figure I - 2 : concept de stockage en couches géologiques profondes des déchets radioactifs HAVL.**

Le colis de déchets HAVL se présente sous la forme d'un conteneur en acier inoxydable dans lequel est coulé le verre avec les radioéléments. Il correspond à la première barrière de confinement. Les autres barrières de confinement sont successivement le surconteneur et l'argile. Une description détaillée du colis de verre ainsi que du surconteneur est donnée en Figure I - 3. Le conteneur en acier inoxydable n'est pas considéré comme une barrière par l'Andra : aucune performance ne lui est allouée.



**Figure I - 3 : colis de verre dans son conteneur en acier inoxydable et surconteneur en acier au carbone.**

L'ensemble de ces barrières de confinement retarde le flux de l'eau, contenu dans les couches géologiques, jusqu'au colis de verre radioactif sur des périodes de temps dépendant de la performance de ces dites barrières. L'argile, ayant notamment été choisie pour sa faible perméabilité ( $10^{-13}$  à  $10^{-14}$  m/s pour l'argilite), retardera la progression de l'eau, jusqu'à ce que l'eau atteigne le colis. Par la suite, le surconteneur, qui se corrodera très lentement (1 à 0,1  $\mu\text{m}/\text{an}$ ) et de manière généralisée, protégera le colis jusqu'à environ 4 000 ans (Andra, 2005). L'Andra faisant l'hypothèse que le conteneur cédera mécaniquement lors de la rupture du surconteneur, le verre sera alors mis en présence d'une eau chargée en éléments issus de la détérioration des barrières et s'altérera. Cela provoquera le relâchement d'une fraction des radionucléides contenus dans le colis, par la lixiviation de sa surface externe et interne (réseau de fissures). (Figure I - 4)



**Figure I - 4 : évolution du colis de verre R7T7 en condition de stockage au cours du temps.**

La durabilité chimique du verre peut être étudiée par des tests de lixiviation. La performance du verre, vis-à-vis de l'altération par l'eau, est définie par la quantité de verre altéré estimée à partir de la quantité d'éléments traceurs relâchés. Cette valeur, pour un colis, est déterminée par l'intégration des vitesses d'altération du verre associées aux surfaces auxquelles elles s'appliquent et peut s'écrire sous la forme suivante :

$$QVA = \iint v(S, t) dS dt \quad \text{Eq. I - 1}$$

$v$  : la vitesse d'altération dépendant de la surface associée et du temps ( $\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ )

$S$  : la surface ( $\text{m}^2$ )

$t$  : temps (j)

Les deux composantes de cette intégrale (vitesse d'altération et surface) sont présentées et discutées dans la suite de cette partie. Une distinction sera faite *a priori* entre la surface réactive, déterminée via des tests de lixiviation sur des colis échelle 1 inactifs, et la surface totale initiale, mesurée à sec.



## 2. Le verre de type R7T7 à l'origine du terme cinétique

### 2.1. Description de la matrice de confinement

Le verre R7T7, qui doit son nom aux deux ateliers de vitrifications de La Hague, R7 et T7, est destiné au confinement des déchets HAVL, de haute activité à durée de vie longue.

Le choix de ce type de matrice de confinement pour les déchets HAVL est notamment motivé par la capacité du verre à incorporer au sein même de sa structure de très nombreux éléments chimiques (voir Figure I - 5). Cette propriété est liée à la structure amorphe du verre qui peut se réarranger pour accueillir des atomes de différentes tailles ou caractéristiques chimiques (Calas *et al.*, 2002).

Le verre ne se comporte pas comme un simple enrobage, les liaisons de sa structure doivent être brisées pour que les éléments incorporés soient libérés.

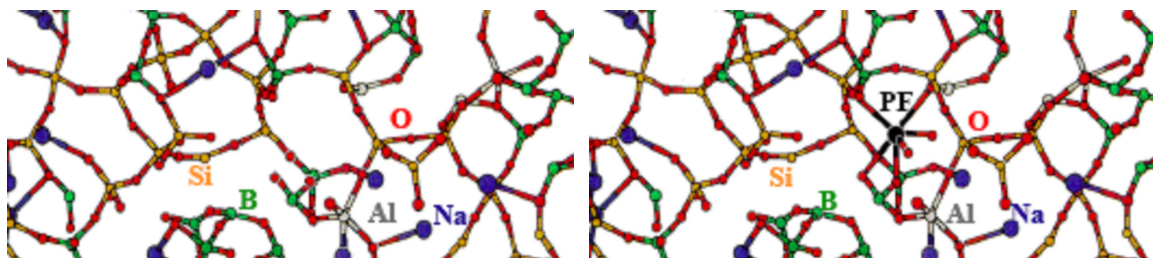


Figure I - 5 : structure du verre R7T7 seule et avec l'incorporation d'un produit de fission.

L'étude de l'altération (mécanismes et cinétiques) du verre nucléaire R7T7 est principalement menée sur son analogue inactif, nommé SON 68, afin de s'affranchir de la mise en place d'infrastructures lourdes nécessaires lors de la manipulation d'objets radioactifs. Le verre SON 68 possède les mêmes caractéristiques physico-chimiques que le verre R7T7, mais la présence des radioéléments est simulée par des éléments stables inactifs. La similitude des mécanismes physico-chimiques régissant l'altération entre le verre R7T7 et le SON 68 a été vérifiée. Ainsi, Advocat *et al.* (2001), montrent que les comportements de ces verres en présence d'eau sont semblables dans la mesure où les émissions  $\beta\gamma$  sont assez faibles, ce qui sera le cas en condition de stockage géologique (car la lixiviation ne devrait commencer qu'après plusieurs milliers d'année). La composition de référence du verre SON 68 sans platinoïdes est donnée dans le Tableau I - 1.

L'altération du verre est une combinaison de mécanismes physico-chimiques complexes. Les recherches réalisées ont permis d'identifier une succession d'étapes, au cours desquelles prédomine un mécanisme physico-chimique limitant l'altération globale du verre.

**Tableau I - 1 : composition d'un verre SON 68 TC 42 C (sans platinoïdes).**

Elément chimique	Pourcentage molaire élémentaire
Si	15,81
Al	2,01
B	8,42
Na	6,64
Ca	1,5
Fe	0,76
Ni	0,21
Cr	0,14
P	0,08
Zr	0,45
Li	2,78
Zn	0,64
Sr	0,07
Y	0,04
Mo	0,25
Mn	0,17
Co	0,03
Ag	0
Cd	0
Sn	0
Sb	0
Te	0,03
Cs	0,21
Ba	0,08
La	0,12
Ce	0,12
Pr	0,06
Nd	0,2
U	0,04
Th	0,03
O	59,11
Total	100

## 2.2. La cinétique d'altération en système fermé

La cinétique d'altération du verre R7T7, définie par la quantité d'alcalins ou de bore relâchée au cours du temps, peut se décomposer en plusieurs étapes caractérisées par un mécanisme prépondérant d'altération comme décrit dans la Figure I - 6.

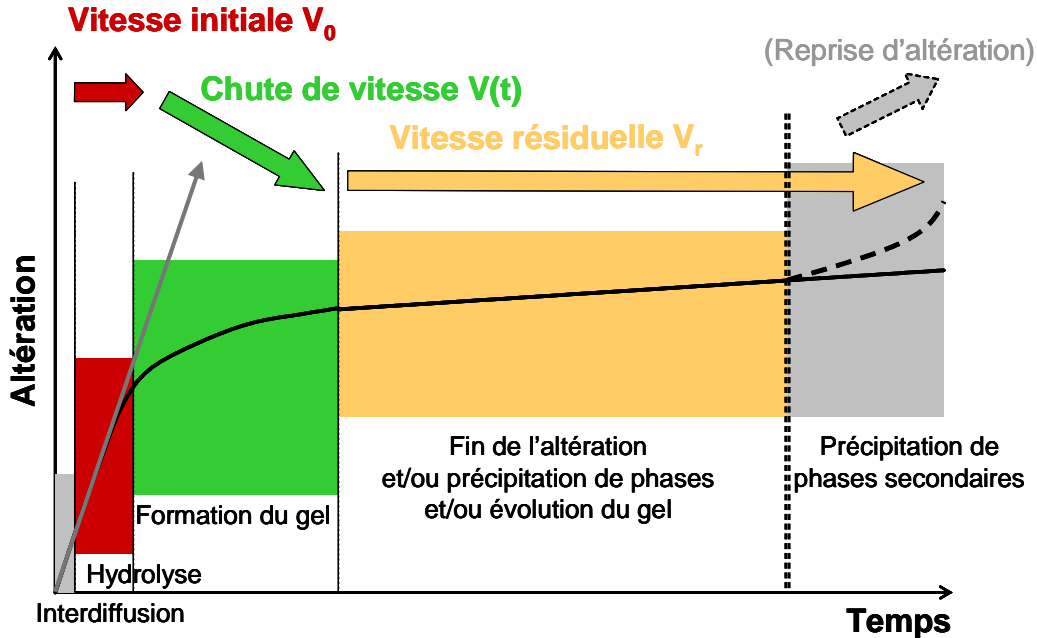


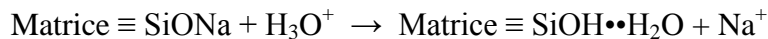
Figure I - 6 : évolution de la concentration en bore, traceur de l'altération en mode statique.

### 2.2.1. Interdiffusion

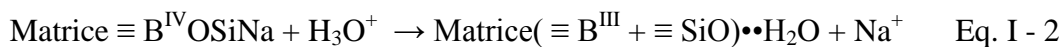
Pendant les premiers instants, l'eau diffuse dans le verre sain et les protons de la solution aqueuse s'échangent avec les éléments les plus mobiles du verre (pour le verre SON68 : Na, Li, Cs). Ce mécanisme est sélectif. On l'appelle interdiffusion. Pour un verre borosilicaté, il peut mener à une réorganisation locale de la structure du verre hydraté, qui a été observée expérimentalement (Angeli *et al.*, 2006) et démontrée par modélisation ab initio (Geneste *et al.*, 2006).

Les réactions qui peuvent être induites sont représentées par la suite de manière schématique suivant la position du sodium dans la structure du réseau et en considérant que l'espèce diffusante est l'ion hydronium. Notons que la forme ( $H^+$ ,  $H_2O$  ou  $H_3O^+$ ) prise par l'eau quand elle diffuse au sein du verre reste une source de débat, il est probable que l'ensemble de ces entités soient impliqués dans ce processus (Geneste *et al.*, 2005).

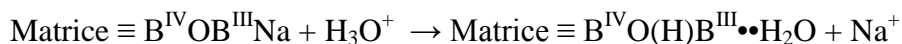
Na modificateur :



Na compensateur de charge :



ou



•• : représente une liaison hydrogène entre l'oxygène de la molécule d'eau et le proton échangé.

B<sup>IV</sup> et B<sup>III</sup> représentent le bore respectivement en coordinence 4 et 3.

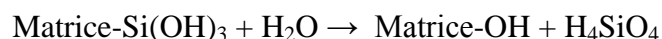
La réaction correspondant à l'équation I - 2 montre une dépolymérisation locale liée à l'incapacité du proton échangé à tenir le rôle de compensateur de charge.

Cet échange entre le proton de l'eau et les éléments mobiles du verre est favorisé en milieu neutre et acide (Advocat *et al.*, 1991a). En outre, il a pour effet d'élever le pH, d'autant plus que le rapport S/V est important (Vernaz *et al.*, 2001).

Ce mécanisme conduit à une évolution de la concentration des éléments mobiles relâchés en racine carré du temps et proportionnel à la surface d'échange (Doremus, 1964).

### 2.2.2. Hydrolyse

L'hydrolyse correspond à une attaque nucléophile des éléments constituant la structure du verre par l'eau conduisant à la dépolymérisation du réseau. Cette attaque n'est pas sélective et conduit à une dissolution congruente (Nogues, 1984). Ce mécanisme peut être décrit par la réaction correspondant à l'étape ultime :



Il se rapporte à la vitesse maximale d'altération appelée également  $V_0$ . Cette dernière dépend de la température  $T$  (K) et du pH selon la loi indiquée ci-dessous :

$$V_0 = V_{0T0} \exp\left(\frac{-E_{a_0}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) 10^{N_0 \max(\text{pH} - 7; 0)}$$

Avec

$T_0$  : 373 K (100 °C)

$R$  : 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

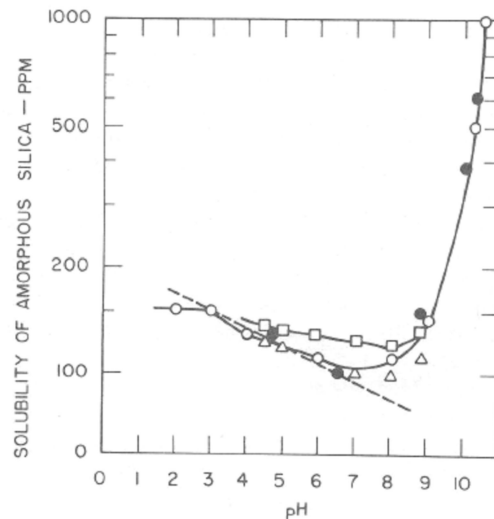
$V_{0T0}$  : 1,7 g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> ( $\sigma = 0,6$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>)

$E_{a_0}$  : 76 kJ.mol<sup>-1</sup> ( $\sigma = 5$  kJ.mol<sup>-1</sup>)

$N_0$  : 0,4 ( $\sigma = 0,1$ )

Cette loi est valable pour une température comprise entre 25 et 100 °C et des pH compris entre 6 et 10 (Advocat *et al.*, 1991a).

Ce mécanisme est favorisé en milieu basique (Advocat *et al.*, 1991b), ce qui s'explique par l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse des liaisons Si-O ainsi que par la forte croissance de la solubilité de la silice en solution avec le pH (voir Figure I - 7).



**Figure I - 7 : solubilité de la silice amorphe en fonction du pH à 25 °C (d'après Iler, 1979). Chaque symbole correspond à une source différente.**

### 2.2.3. Compétition entre l'interdiffusion et l'hydrolyse

Les mécanismes d'interdiffusion et d'hydrolyse sont actifs dès les premiers instants. La prépondérance de l'un par rapport à l'autre est notamment déterminée par la température. En effet, l'interdiffusion prédomine les quelques premières heures à 50 °C, alors qu'à 90 °C ce temps chute drastiquement à quelques secondes.

Ce laps de temps peut être évalué par l'intermédiaire du modèle de Boksay *et al.* (1967). Ce dernier considère :

- une vitesse d'altération constante  $V_0$ ,
- l'établissement d'un état stationnaire pour le profil de concentration dans le verre hydraté, au bout d'un temps caractéristique  $\tau$ ,
- un front d'altération, d'épaisseur constante  $e$ , est formé au niveau du verre sain et avance à la vitesse  $V_0$ .

Le mécanisme d'interdiffusion (ou d'hydrolyse) est défini comme étant prédominant lorsque  $t \ll \tau$  (respectivement  $t \gg \tau$ ).

Dans le cas où le profil de diffusion est approximé par un profil linéaire et où l'état stationnaire est atteint, la vitesse d'altération correspond à la vitesse d'interdiffusion ; alors la relation suivante s'instaure :

$$V_0 = \frac{D}{e} \quad ; D : \text{coefficient d'interdiffusion et } e : \text{épaisseur d'interdiffusion}$$

La deuxième loi de Fick nous renseigne sur l'épaisseur de la couche de diffusion au cours du temps  $t$ , qui prend la forme suivante pour un plan semi-infini ;  $e = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$ .

La combinaison des deux relations précédentes nous indique que l'état stationnaire est atteint lorsque  $\tau \geq \frac{\pi}{4} \frac{D}{V_0^2}$ .

Dans le cas de milieu basique, l'interdiffusion est un processus lent et la vitesse d'altération est grande ; l'épaisseur de diffusion est donc petite ( $\tau$  varie de quelques jours à quelques heures et  $e$  de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètre). A l'échelle du laboratoire, ce mécanisme de diffusion devient rapidement négligeable, sauf si l'on considère l'établissement du pH.

#### **2.2.4. Chute de vitesse : formation du gel**

A la suite d'une augmentation rapide des concentrations en solution, la vitesse d'altération chute de plusieurs ordres de grandeur et la dissolution devient incongruente. Cette diminution de la cinétique d'altération s'accompagne de la formation d'une couche d'altération constituée d'une phase amorphe, poreuse et hydratée, appelée gel, et/ou de phases secondaires cristallisées.

Les premières approches explicatives de cette chute de vitesse visaient à corréliser cette dernière avec l'atteinte d'une concentration quasi-stationnaire en silicium en solution, en considérant un équilibre thermodynamique soit entre le verre et la solution (Grambow, 1985), soit entre la pellicule d'altération et la solution (Bourcier, 1990). Bien que ces modèles permettent de décrire le ralentissement de la cinétique d'altération avec la saturation de la solution vis-à-vis du silicium, des études sur des verres simples et le verre SON 68 soulignent les limitations de ces derniers et mettent en évidence l'importance des mécanismes d'hydrolyse et de condensation à l'interface verre/gel (Jegou, 1998 ; Gin, 2001a). La saturation de la solution vis-à-vis du silicium correspond à un équilibre entre ces mécanismes d'hydrolyse/condensation, à l'origine de la formation du gel et des phases cristallisées. Le gel est un facteur clé de la diminution de la cinétique d'altération. Il « passive » la surface du verre et ralentit l'altération en constituant un frein diffusionnel. Son caractère protecteur vis-à-vis de la solution est fortement dépendant de ses conditions de formation (Gin, 2001a ; Gin *et al.*, 2001b). Des études plus récentes ont montré que les conditions opératoires ainsi que la composition du verre conditionnent la morphologie et la pérennité du gel ainsi que, par voie de conséquence, son caractère protecteur (Rebiscoul *et al.*, 2004 ; Rebiscoul *et al.*, 2005).

#### *En savoir plus sur le gel*

La pellicule d'altération est constituée (en partant du verre sain pour se diriger vers la solution) : d'une zone d'interdiffusion, du gel et généralement de phases cristallisées.

Le gel est un matériau amorphe et poreux. Il est composé majoritairement de silicium. Notons que la quantité de silicium recondensé au sein du gel augmente avec l'enrichissement de la solution en cet élément (Vernaz *et al.*, 2001). Par ailleurs, les analyses des éléments en solution ainsi que les caractérisations du solide mettent en évidence que le gel est appauvri en alcalins, bore, molybdène et césium alors que l'aluminium, le zirconium, le calcium sont fortement retenus (Nogues, 1984 ; Valle, 2000 ; Chave, 2008). Le gel confine également le strontium, le baryum, le neptunium, l'uranium ainsi que les terres rares. Le nickel et le zinc et dans une moindre mesure le fer sont préférentiellement confinés dans les phases cristallisées. Néanmoins, la rétention de chaque élément est grandement influencée par les conditions d'altération.

Des études structurales par RMN du gel induit par l'altération de verres borosilicatés simplifiés (SiBNa, SiBNaAl, SiBNaAlCa, SiBNaAlCaZr), possédant une stoechiométrie proche de celle du verre SON 68, indiquent la présence d'eau moléculaire physisorbée et de groupements silanol au sein du gel. La structuration du gel au cours de l'altération s'accompagne d'une polymérisation croissante autour des sites Si et Al. Par ailleurs, cette étude révèle un échange des cations compensateurs de charges du groupe  $[\text{AlO}_4]^-$  au cours de l'altération. Cette fonction initialement assurée par le sodium dans le verre sain est progressivement dévolue au calcium (Angeli *et al.*, 2006).

La présence de zirconium dans la composition du verre, qui rappelons-le est fortement retenu dans le gel, diminue la vitesse d'altération initiale ( $V_0$ ) et retarde la chute de la vitesse d'altération, d'autant plus que sa teneur est élevée (Deruelle *et al.*, 2000 ; Cailleteau *et al.*, à paraître ; Arab *et al.*, 2008). Cette diminution de la cinétique d'altération est liée à la difficulté d'hydrolyser les liaisons Si-O-Zr (liaison plus forte que Si-O-Si). La présence de zirconium dans le gel va limiter la dissolution de ses voisins mais également inhiber la recondensation du silicium, ce qui peut conduire à l'entretien d'une altération significative. La modélisation Monte Carlo souligne que le maintien d'une vitesse d'altération importante, pour des verres à haute teneur en zirconium, s'accompagne de la création d'un chemin de percolation dans le gel (Arab *et al.*, 2008). Les analyses de la porosité du gel, formé à partir de l'altération d'un verre SON 68, révèlent la présence de pore de taille nanométrique, pouvant atteindre jusqu'à 8 nm (Deruelle *et al.*, 2000 ; Rebiscoul *et al.*, 2004).

#### 2.2.5. Vitesse résiduelle

Après le ralentissement de la cinétique d'altération, les concentrations en éléments n'évoluent pratiquement plus, on atteint alors le régime dit résiduel. Dans le cas du verre SON 68 à 90 °C et pH 9, la vitesse résiduelle est de quatre ordres de grandeur plus faible que la vitesse initiale, soit  $10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . Les deux mécanismes à l'origine de ce régime sont la diffusion dans le solide et la précipitation de phases secondaires (Frugier *et al.*, 2006). Des expérimentations dédiées à l'étude de ces mécanismes ont montré que le processus de diffusion est réactif au sein du gel et que la précipitation de phases secondaires cristallisées pourrait maintenir une vitesse résiduelle. Ces dites phases seraient plus vraisemblablement des zéolithes, dont la précipitation est cinétiquement limitée, que des smectites (Chave, 2008). Ce travail a également abouti à l'estimation du coefficient de diffusion apparent des éléments mobiles dans le solide, qui est de l'ordre  $10^{-22}$  à  $10^{-24} \text{ m}^2/\text{s}$  dans des gammes de température et de pH comprises entre respectivement 30 et 90°C et 8 et 10. Ces valeurs sont cohérentes avec celles obtenues par le biais d'un traçage isotopique des échanges ioniques entre solution et pellicule d'altération (Valle, 2000).

#### 2.2.6. Reprise d'altération

Dans certaines conditions très spécifiques de pH, de température et/ou de progrès de réaction, une reprise d'altération peut se produire, induisant une forte augmentation de la quantité d'éléments relâchés. Ce régime coïncide avec la formation de phases secondaires de type zéolithique, observées à des températures excédant 150 °C (Caurel, 1988) ou à pH > 10,5 (Gin *et al.*, 2001c). La précipitation de ces zéolithes déstabilise le gel, en consommant l'aluminium présent au sein du gel, ce qui provoque une reprise significative de l'altération du verre. Cette dernière dépend fortement des conditions opératoires (pH, température, solution d'altération...) et de la composition du verre, en imposant notamment le type de zéolithes

(Inagaki *et al.*, 2002 ; Ribet *et al.*, 2003). Par ailleurs, la recrudescence dans l'altération observée dans ces conditions va induire une baisse du pH vers une valeur d'équilibre (voisine de 9) par apport important de bore, pour le verre SON 68. Une chute du pH en dessous de 10,5 arrête la reprise d'altération et provoque la dissolution des zéolithes (Ribet *et al.*, 2003). Cette constatation est compatible avec l'idée que des milieux fortement sursaturés contribuent à la formation de zéolithes métastables (Dibble et Tiller, 1981).

Un mécanisme de formation de ces zéolithes à partir de la dissolution du verre de type R7T7 à pH 11,5, a été proposé par Gin *et al.* (2001c). Il est basé sur une succession de cinq étapes :

- le verre se dissout rapidement apportant une quantité importante d'aluminium en solution,
- l'aluminium est consommé pour former des nucléus de zéolithes. Cette étape correspond à une phase de nucléation, conciliable avec la création d'un gel protecteur,
- l'ensemble de l'aluminium présent en solution est consommé, l'aluminium contenu dans le gel est alors extrait pour permettre la croissance des zéolithes,
- le gel, déstabilisé par le retrait de l'aluminium, perd son caractère protecteur. La reprise d'altération est alors effective,
- le maintien d'un pH basique (supérieur à 10,5) induit la poursuite de la précipitation des zéolithes.

L'étude des zéolithes issues de l'altération de verre volcanique (trachytique, ryolitique, basaltique ...) dans des milieux lacustres et marins, salins et alcalins, conforte cette explication. Elle montre notamment que la formation de ces entités est liée à un mécanisme de dissolution/reprécipitation (Hay et Sheppard, 2001). La lixiviation de ces verres est à l'origine d'un apport de silicium, d'aluminium, d'alcalins et d'alcalino-terreux. Quand ce dernier est suffisamment important pour atteindre la limite de solubilité des zéolithes, ces dernières précipitent par nucléation en solution (Hawkins, 1981 ; Serrano et Van Grieken, 2001). Par la suite leur croissance s'effectue à la surface du verre altéré, ce qui permet un approvisionnement direct en élément.

D'autres recherches établissent la formation d'un gel aluminosilicaté issu de la dissolution de verre volcanique dans des systèmes hydrologiques naturels fermés et qui réagit pour créer une zéolithe (Langella *et al.*, 2001). Ce mécanisme est également observé dans le cas de synthèse de zéolithes en condition hydrothermale. Les réactifs (i.e. silicium, aluminium et une source de cations) à pH fortement basique induisent la formation d'une phase amorphe (i.e. gel) qui par des équilibres solide-liquide va se réorganiser vers un matériau plus ordonné. Ce phénomène est défini par deux phases : la nucléation puis la croissance. La transition entre ces deux étapes est caractérisée par une taille critique de nucléus (petit cristal) déterminé par le matériau ainsi que les conditions opératoires, suivant la formule suivante (Mullin, 2001) :

$$r_c = \frac{2 \sigma v}{k T \ln(S)}$$

$r_c$  : le rayon critique

$\sigma$  : la tension interfaciale (énergie de surface par unité de surface)

$v$  : le volume molaire

$k$  : la constante de Boltzmann

$T$  : la température

$S$  : indice de sursturation.



Lorsque les nucléi de zéolithes atteignent cette dimension, le processus de croissance devient effectif. Dans le cas des zéolithes, ce dernier est linéaire. Au cours de ces synthèses de zéolithes, l'ion OH<sup>-</sup> joue un rôle de catalyseur des étapes de nucléation et de croissance (voir Cundy *et al.*, 2005 pour une revue). L'effet catalyseur de cet ion, ainsi que de l'ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, sur la formation de zéolithes à partir de la dissolution d'un verre volcanique en condition hydrothermale est également observé par Hawkins (1981).

L'altération du verre R7T7 est une combinaison de plusieurs mécanismes chimiques : interdiffusion, hydrolyse du réseau vitreux, hydrolyse/recondensation du gel et précipitation de phases secondaires. Chaque mécanisme est prépondérant pour des progrès de réaction et des conditions opératoires (surface réactive sur volume de solution, pH, température, débit...) données. Ces dernières conditionnent également la morphologie du gel formé.

Par ailleurs, au cours du temps, la vitesse de dissolution du verre en système fermé ralentit fortement avec la saturation du milieu en silicium pour atteindre le régime d'altération résiduel, de 4 ordres de grandeur inférieur au régime initial à 90 °C pour le verre SON 68. Néanmoins, une reprise d'altération peut être observée dans des conditions de pH ou de températures élevés.

En système fermé, un paramètre clé de la cinétique du verre, déterminant notamment l'importance relative de chaque étape, est le rapport **de surface du verre (m<sup>2</sup>) sur le volume de solution (m<sup>3</sup>) en contact (S/V)**. Pour un même rapport S/V, les cinétiques sont comparables. Les expérimentations à S/V élevés permettent de saturer rapidement la solution en éléments issus de l'altération, ce qui correspond à des temps d'altération longs dans les milieux naturels. Les faibles S/V sont caractérisés principalement par l'altération aux temps courts.

### 3. Taux de fracturation : une réponse opérationnelle au terme surfacique

L'équation I - 1 (rappelée ci dessous) illustre l'importance de la surface réactive dans la détermination de la quantité de verre altéré, qui définit la performance d'un colis de verre.

$$\text{Quantité de Verre Altéré} = \iint_{t,S} v(t, S) dS dt$$

Il est intéressant de noter que la surface intervient non seulement directement dans ce terme mais également indirectement via la cinétique d'altération.

Or les colis de verre de type R7T7 sont fracturés du fait du relâchement des contraintes emmagasinées lors du refroidissement à l'air ambiant, ce qui rend complexe la détermination de leur comportement à long terme. Pour juger de la fracturation d'un colis, un taux de fracturation TF peut être défini. Son introduction dans le calcul de la quantité de verre altéré (voir équation ci dessous), permet d'évaluer à long terme cette valeur pour un colis de verre fracturé de manière conservative, le transport des espèces chimiques dans le réseau de fissures étant négligé.

$$QVA(S_{\text{réactive}}, t) = QVA(TF \times S_{\text{externe}}, t)$$

### 3.1. Définition du taux de fracturation

La principale difficulté relative à la détermination de ce taux de fracturation est l'estimation de la surface associée au réseau de fissure. Différentes techniques sont mises en oeuvre pour évaluer cette dernière. Elles ont recours à des mesures à sec par granulométrie ou tomographie et des estimations par des tests de lixiviation sur des colis de verre. Dans ce dernier cas, les données sont des quantités de verre altéré. Bien que les cinétiques d'altération effectives soient variables au sein du réseau et au cours du temps, deux cas extrêmes peuvent être envisagés. Différents types d'informations peuvent être tirés de ces hypothèses:

- en considérant une surface constante, on peut étudier l'évolution de la cinétique moyenne d'altération :

$$QVA = \iint_{t,S} v(t, S) dS dt = S \int_t v(t) dt$$

- en considérant une cinétique d'altération constante et uniforme, on peut étudier l'évolution de la surface réactive :

$$QVA = \iint_{t,S} v(t, S) dS dt = V \int_t dS dt$$

Théoriquement, le taux de fracturation d'un bloc de verre se définit comme le rapport de la surface totale du bloc de verre sur sa surface géométrique externe. Lorsque la surface totale est déterminée par le biais d'expériences d'altération, il convient de parler de taux de fracturation utile du bloc de verre. Celui-ci est défini comme le rapport des surfaces apparemment accessibles (ou surfaces utiles) dans des conditions d'altération données (cinétique d'altération constante et uniforme) sur la surface géométrique externe du bloc de verre.

Deux cas simples peuvent ainsi être considérés :

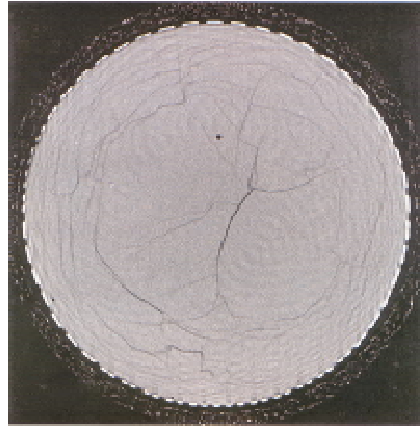
- la périphérie du bloc de verre est soumise à des conditions de fort renouvellement de l'eau (vitesse initiale imposée à l'extérieur) : seules les surfaces facilement accessibles à l'eau s'altèrent aussi à vitesse initiale, les autres s'altèrent à des vitesses inférieures, propres aux milieux plus confinés. La surface utile dans ces conditions sera inférieure à la surface réelle du bloc de verre fracturé (elle le sera d'autant plus que le rapport vitesse initiale/ vitesse appliquée aux surfaces confinées est élevé).
- la périphérie du bloc de verre est soumise à des conditions telles qu'elle s'altère à la vitesse résiduelle (vitesse atteinte dans les milieux très confinés). Dans ces conditions toutes les surfaces du bloc de verre atteintes par l'eau s'altèrent à cette vitesse. La surface utile est alors proche de la surface totale réelle du bloc de verre (ou égale si toutes les surfaces sont atteintes par l'eau).

### 3.2. Taux de fracturation total

Le taux de fracturation total a été estimé par deux méthodes distinctes ; la tomographie et le tri granulométrique. Dans ces études le taux de fracturation est donné par la relation suivante :  $S_{\text{mesure}}/S_{\text{externe}}$ .

La tomographie est une technique non destructive qui consiste à irradier un échantillon avec des photons et à extraire du rayonnement collecté une image représentant les fissures et cavités ainsi que les hétérogénéités résultant de séparation de phase, via les gradients de

densité (voir Annexe A1). Les études réalisées au BAM de Berlin sur des colis de verre de type R7T7 par l'intermédiaire de photons issus du *Bremsstrahlung* (rayonnement de freinage) d'un faisceau d'électrons d'un accélérateur linéaire fournissent des taux de fracturation compris entre 7 et 15 (Sené *et al*, 1999). Une des images obtenues est présentée en Figure I - 8.



**Figure I - 8 : image obtenue par tomographie au BAM sur un colis de verre de type R7T7.**

Les résultats, et notamment le taux de fracturation déduit, sont fortement dépendants de la limite de détection en résolution spatiale, qui est pour l'analyse mentionnée précédemment égale à 100  $\mu\text{m}$  pour l'ouverture de la fissure (Minet *et al*, 1999).

Le tri granulométrique peut également fournir une indication de la valeur de ce taux de fracturation. Cette technique est basée sur la répartition des fragments d'un colis de verre démoulés selon des gammes de masse. Pour chaque plage de masse, le comptage et la pesée des fragments inclus permettent la détermination de la surface développée par cette gamme, via l'hypothèse de fragments identiques et de forme cubique. Ainsi, il est possible de déterminer une surface développée par l'ensemble du colis et donc de calculer un taux de fracturation. Ce dernier est de l'ordre de 15 pour un colis de verre de type R7T7 (Minet *et al*, 1999). Il est important de noter que cette méthode ne permet pas d'évaluer la surface développée par les fissures contenues dans les fragments et qu'elle dépend d'hypothèses simplificatrices (forme cubique).

Néanmoins, les valeurs de taux de fracturation obtenues par ces deux méthodes sont du même ordre de grandeur.

### 3.3. Taux de fracturation utile

Le taux de fracturation peut également être déduit de la quantité de verre altéré dans des tests de lixiviation, via l'hypothèse d'une vitesse d'altération donnée selon l'équation suivante :

$$TF = \frac{QVA}{v_{\text{altération donnée}} S_{\text{externe}} t}$$

Cette formulation illustre la dépendance du taux de fracturation avec la vitesse d'altération considérée. Ainsi, il existe plusieurs taux de fracturation suivant le régime d'altération.

La quantité de verre altéré (QVA) est calculée le plus généralement par l'intermédiaire de la concentration de bore relâché en solution.

Le taux de fracturation peut ainsi être déterminé par l'intermédiaire de tests de lixiviation en dynamique, avec un renouvellement permanent de la solution (« Soxhlet Gros Bloc »), ou bien en statique, sans renouvellement de la solution.

### 3.3.1. Taux de fracturation utile estimé par test de lixiviation en Soxhlet

Le principe d'un Soxhlet induit un renouvellement permanent de la solution. Le bouilleur, dont la température est imposée à 100 °C, maintient l'eau en ébullition. Cette dernière se dépose sur le condensateur avant de s'écouler dans la nacelle, qui se vide par débordement (voir Figure I - 9).

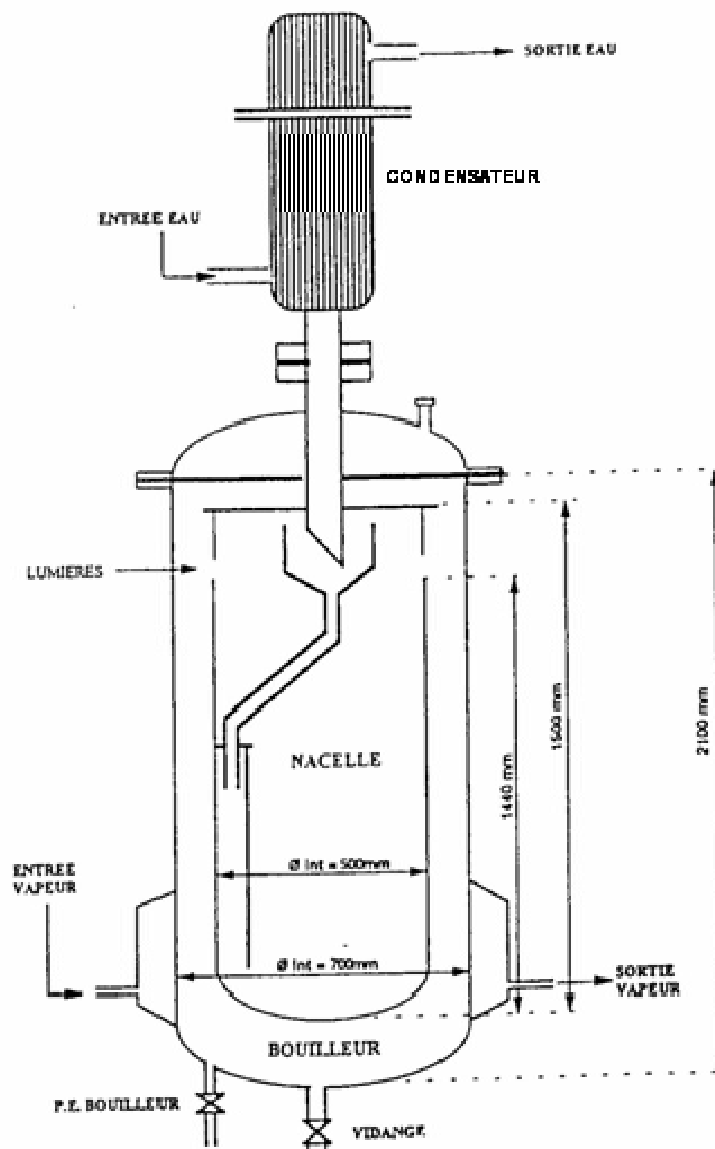


Figure I - 9 : schéma d'installation d'un "Soxhlet Gros bloc".

Les tests effectués grâce à ce type d'appareillage à partir des années 1980 (Minet *et al*, 1999) sur des blocs de verre de type R7T7 permettent de déterminer la quantité de verre altéré au

cours du temps. En connaissant la vitesse initiale d'altération du verre ( $V_0$ ) qui est maintenue sur la surface externe du colis dans un Soxhlet Gros Bloc, il est possible de calculer un taux de fracturation utile par l'intermédiaire du rapport suivant :  $QVA/(V_0 S_{\text{externe}} t)$

Les différentes expériences effectuées sur des blocs de verre de type R7T7, soit contenus dans un panier percé (le bloc est maintenu dans son conteneur qui est troué pour permettre l'accessibilité de l'eau au bloc, voir Figure I - 10), soit démoulés et disposés en vrac dans le Soxhlet, ont donné des taux de fracturation respectifs de 5 (bloc maintenu dans son conteneur) et 25-65 (bloc en vrac).



**Figure I - 10 : image d'un colis de verre de type R7T7 dans un panier percé.**

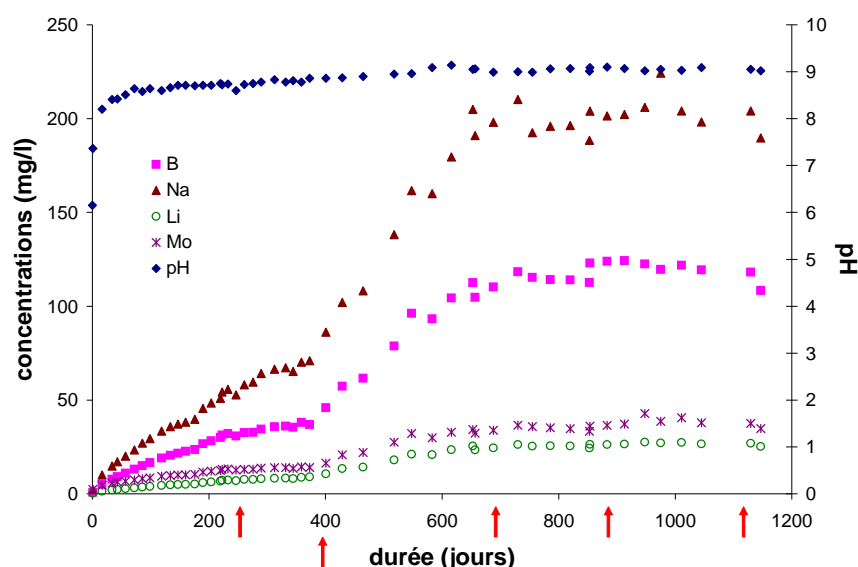
Il est à noter que les essais sur du verre en vrac permettent d'évaluer la fracturation totale en rendant une proportion notable des fractures immédiatement accessibles à l'eau. En outre, ce taux de fracturation est plus important que celui obtenu pour un bloc maintenu dans un conteneur, car un plus grand nombre de fissures est rendu directement accessible. Ceci souligne l'importance des phénomènes de transport.

Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par caractérisation à sec de la fracturation effectuée par tomographie avec une résolution de 0,1 mm et par tri granulométrique (voir paragraphe § 3.2).

### **3.3.2. Expériences de lixiviation en statique sur bloc échelle 1**

Des tests de lixiviation menés sur des blocs de taille industrielle contenus dans un panier percé, permettant l'accessibilité de l'eau au verre, ont été réalisés en statique (sans renouvellement d'eau) sur plusieurs années, afin d'étudier l'altération en milieu confiné.

Un premier test a été réalisé dans un « Soxhlet Gros Bloc » adapté entre 1996 et 1999 dans 320 litres d'eau à 90°C sur le bloc H95CV07 (Minet *et al.*, 2001). Des prélèvements ont été effectués pour déterminer les quantités d'éléments relâchés par le verre au cours du temps. L'évolution des concentrations en solution des éléments majeurs et traceurs du verre (Si, B, Na, Li, Mo) est donnée dans la Figure I - 11.



**Figure I - 11 : évolution des concentrations en éléments majeurs au cours du temps (à 90 °C) pour le bloc H95CV07 en soxhlet. Les flèches rouges correspondent à des ajouts d'eau.**

Les résultats montrent une courbe présentant trois phases d'altération : un ralentissement de l'altération entre 0 et 400 jours puis une reprise d'altération apparente entre 400 et 730 jours et enfin un régime de saturation. Ces observations tendent à mettre en évidence un effet d'échelle, lié à la diffusion dans les fissures (Minet *et al.*, 2001). Néanmoins, ces conclusions sont à relier aux phases d'évaporation, imposant des rajouts d'eau indiqués en Figure I - 11. En effet, il est important de signaler que suite à ces phénomènes d'évaporation au cours du test de lixiviation, le bloc a été partiellement mis à nu, pouvant induire des biais dans l'essai. Les concentrations présentées en Figure I – 11 ont été corrigées des variations de volume liées à l'évaporation. Malgré la prise en compte de ces biais, il est difficile d'interpréter les données expérimentales obtenues. Néanmoins, l'analyse à des temps courts permet d'estimer un taux de fracturation de 6 (Godon *et al.*, 1999). Cette valeur est proche de celle obtenue en mode Soxhlet (voir paragraphe § 3.3.1).

La mise en place d'un autre test de lixiviation en statique, via un dispositif spécifique d'altération (ALISE : Appareillage de Lixiviation en Statique Electrique), souligne également la difficulté d'interpréter finement les données expérimentales, lorsque celles-ci résultent d'un couplage complexe entre chimie et transport dans un réseau de fissures mal caractérisé. Le dispositif d'altération a été conçu pour augmenter le rapport S/V (surface de verre sur volume d'eau) par rapport au "Soxhlet gros bloc modifié" et atteindre rapidement des conditions dites de saturation. Un bloc d'échelle industrielle est ainsi altéré en présence d'une faible quantité d'eau (environ 30 litres) à 105 °C. Le chauffage de l'appareillage est assuré par deux colliers chauffants appliqués aux parois latérales. Une difficulté supplémentaire réside dans le fait que la température au sein du dispositif n'est pas parfaitement homogène. Même si la majeure partie du bloc reste à une température comprise entre 104 et 105 °C (et le point plus froid est à 102,5 °C, Minet *et al.*, 2006), localement, des variations de quelques degrés ont été estimés, et ce, grâce au code de thermohydraulique Flux-Expert.

### 3.4. Introduction du taux de fracturation dans la modélisation de l'altération d'un colis de verre R7T7

L'ensemble des expérimentations réalisées sur les colis de verre de type R7T7 aussi bien à sec (tomographie, granulométrie) qu'en milieu aqueux (tests de lixiviation) donne des valeurs de

taux de fracturation qui varient entre 5 et 65. L'introduction de ce terme, via la surface réactive, dans des modélisations de type opérationnel de l'altération d'un colis de verre de type R7T7 apporte des éléments de réponse sur son influence. L'une de ces études (Radwan, 2002) est basée sur les hypothèses suivantes:

- 1) la chute de vitesse d'altération est corrélée à l'enrichissement de la solution en silicium et à la formation d'un gel à l'interface verre/solution qui joue le rôle d'une barrière diffusive,
- 2) l'altération est homogène sur l'ensemble du bloc,
- 3) la vitesse résiduelle est nulle.

Radwan conclut de ce travail que la quantité de verre altéré n'est pas proportionnelle au taux de fracturation et que l'influence de ce dernier s'amoindrit avec le temps jusqu'à atteindre un état stationnaire, lié à l'hypothèse 3. Notons que cette dernière est en désaccord avec les observations expérimentales. Le pourcentage de verre altéré issu de ce modèle est inférieur à 1%. Ribet (2004) prend en compte une vitesse résiduelle non nulle s'établissant après la saturation de la capacité de sorption en silicium des produits de corrosion. Au cours de cette période de saturation, la vitesse initiale est considérée et associée à un taux de fracturation de 5. Un autre taux de fracturation de 40 est adjoint à la vitesse résiduelle. Ces hypothèses conduisent à une quantité de verre altéré à 10 000 ans, dépendant de la réactivité et de la masse des produits de corrosion, qui varie de un à quelques pourcent. Dans une autre étude, de Windt *et al.* (2006) modélisent l'altération par une loi du premier ordre en silicium couplée à une vitesse résiduelle non nulle, par l'intermédiaire d'un code géochimique couplé chimie et transport. Ils rendent également compte de l'influence chimique du champ proche en condition de stockage (produit de corrosion, barrière ouvragée i.e. argile), en considérant la capacité de sorption du silicium dans ces zones ou la précipitation dans la matrice argileuse (voir Tableau I - 2).

**Tableau I - 2 : résultats des études de modélisation de l'impact du taux de fracturation sur l'altération à 50 °C d'un colis de verre R7T7.**

Référence	Taux de fracturation		Temps (ans)	% verre altéré
Radwan, 2002	5		$10^6$	0,32
	20		$10^6$	0,44
de Windt <i>et al.</i> , 2006	En considérant uniquement un transport diffusif des éléments			
	5		$10^5$	7
	60		$10^5$	50,2
	En considérant la sorption du silicium sur les produits de corrosion et barrière ouvragée			
	5		$10^4$	3,5
	5		$10^5$	19,5
	60		$10^4$	5,5
	60		$10^5$	50,7
	En considérant la précipitation du silicium dans l'argile de la barrière ouvragée, sans prise en compte de la précipitation sur le transfert diffusif			
	Coefficient de diffusion de la magnétite ( $m^2/s$ )	Taux de fracturation	Temps (ans)	% verre altéré
	$10^{-10}$	60	$10^4$	65
	$10^{-11}$	60	$10^4$	3,1

Les simulations montrent que la dissolution du verre sur l'ensemble d'un colis présentant un taux de fracturation important (60) est essentiellement liée à la vitesse résiduelle, et que les phénomènes de précipitation de phases secondaires dans la matrice hôte peuvent affecter grandement la dissolution, contrairement à la sorption du silicium. Cette modélisation doit encore être améliorée au niveau de la loi chimique introduite et de la description de l'évolution du gel dans des conditions de stockage. Par ailleurs, le colis est décrit comme un milieu poreux et non un milieu fissuré, ce qui peut s'avérer être une hypothèse discutable.

Les différentes techniques utilisées pour déterminer le taux de fracturation donnent des valeurs s'échelonnant dans une gamme de 5 à 65. Ces évaluations sont limitées soit par la résolution des techniques d'analyse (tomographie, granulométrie) soit par l'interprétation des données issues de test de lixiviation. Dans ce dernier cas, le taux de fracturation est défini suivant un régime d'altération, considéré constant. Il permet d'appréhender l'influence du réseau de fissures sur l'altération globale d'un colis de verre de type R7T7.

Néanmoins, la complexité de l'interprétation des résultats obtenus sur les expériences d'altération en statique d'un colis de verre R7T7 met en évidence la nécessité de déterminer précisément les mécanismes physico-chimiques mis en jeu dans les fissures.

## **4. Le réseau de fissures : état initial et évolution**

Les résultats présentés précédemment soulignent l'importance des mécanismes chimiques et de transport dans les fissures. Une prise en compte du couplage chimie/transport au niveau du colis de verre implique une bonne connaissance du réseau de fissures en terme de répartition d'ouverture de fissure et de connectivité et ceci nécessite une étude approfondie de ce dernier.

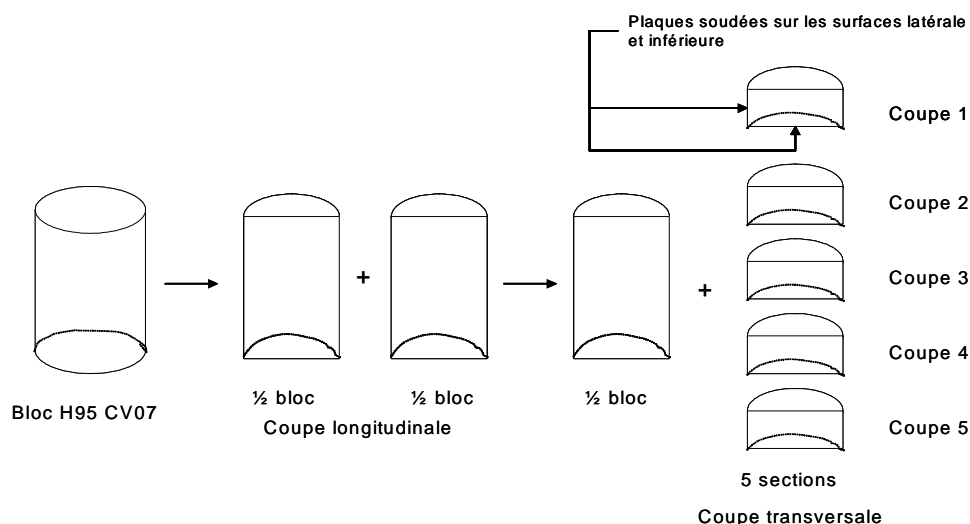
### **4.1. Etude du réseau de fissures**

Les observations et résultats discutés dans ce chapitre ont été effectués dans le cadre de cette thèse. Ils constituent les prémices d'une étude de plus grande envergure, qui se poursuit, sur le bloc H95CV07 (voir paragraphe § 2.2.1).

#### ***4.1.1. Description du réseau de fissures à la lumière des conditions d'élaboration***

Les colis de verre de type R7T7 présentent un réseau de fissures observables par des moyens indirects (tomographie) ou directs (après découpe du bloc). La découpe du bloc H95CV07, selon le schéma présenté en Figure I -12, a permis de mettre en évidence ce réseau.





**Figure I - 12 : schéma de principe de la découpe du bloc H95CV07.**

L'observation de celui-ci montre qu'il est caractéristique de son élaboration. Le scénario d'élaboration du colis de verre de 400 kg a été le suivant :

- Préchauffage du conteneur vide pendant 3 h à 500°C.
- 1<sup>ère</sup> coulée de 200 kg de verre.
- 8 heures après : 2<sup>ème</sup> coulée 200 kg de verre et arrêt du préchauffage. Le refroidissement commence dans le four.
- 2 heures et demi après : le colis est sorti et refroidit naturellement à l'air hors du four.

La chute de température, lors du refroidissement naturel, conduit à une variation de densité du verre qui crée, d'une part une retassure, d'autre part une dépression forte au sein du bloc à l'origine de création de fissures. La forme du réseau de fissures, observée en Figure I - 13, s'explique ainsi par la présence de cette forte dépression au centre provoquant des fissures concentriques et la décohésion de sphères entourant les centres des coulées, qui se fissurent ensuite radialement.



**Figure I - 13 : photo de la demi coupe longitudinale restante d'un colis de verre de type R7T7 (H95CV07).**

Les photos du bloc montrent également des distances entre les fissures très faibles par rapport à leur longueur, ce qui prouve que la fissuration s'effectue suivant un régime dynamique (rupture brutale).

La modélisation du gradient thermique et des contraintes induites par différents scénarios thermiques, dont celui décrit précédemment, sur un verre de type R7T7 corrobore ces conclusions (Moncouyoux *et al.*, 1991). Elle est basée sur la mécanique classique et les équations de la chaleur en mode transitoire. Le comportement viscoélastique du verre est décrit par un modèle de Maxwell 1D avec des caractéristiques dépendantes de la température. La rupture n'est pas intégrée dans la modélisation, mais la taille minimale des défauts pouvant l'induire est évaluée, grâce au facteur d'intensité de contrainte à la rupture.

#### 4.1.2. Caractérisations non destructives du réseau

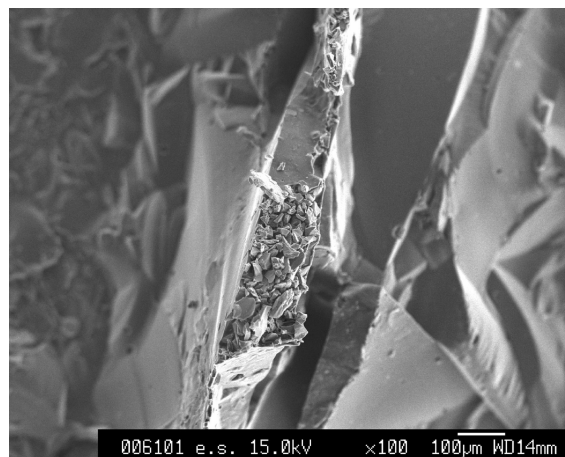
La caractérisation du réseau de fissures a été permise par la mise en œuvre de deux techniques d'analyse non destructives :

- l'étude au MEB de réplique de surface : *étude sélective*.
- La tomographie : *étude complète de l'échantillon à la limite de résolution près*.

##### 4.1.2.1. Les répliques de surface

Une réplique de surface est obtenue à partir de deux agents chimiques dont le mélange forme une pâte plus ou moins visqueuse qui épouse la surface. En séchant, elle forme une empreinte qui se détache aisément en conservant les marques (en négatif) de la topographie de la surface. Pour notre étude, nous avons utilisé le produit Repliset-F5 présentant un durcissement rapide et pouvant être appliqué sur des surfaces inclinées ou horizontales. La résolution associée à ce type de réplique est de 0,1  $\mu\text{m}$ .

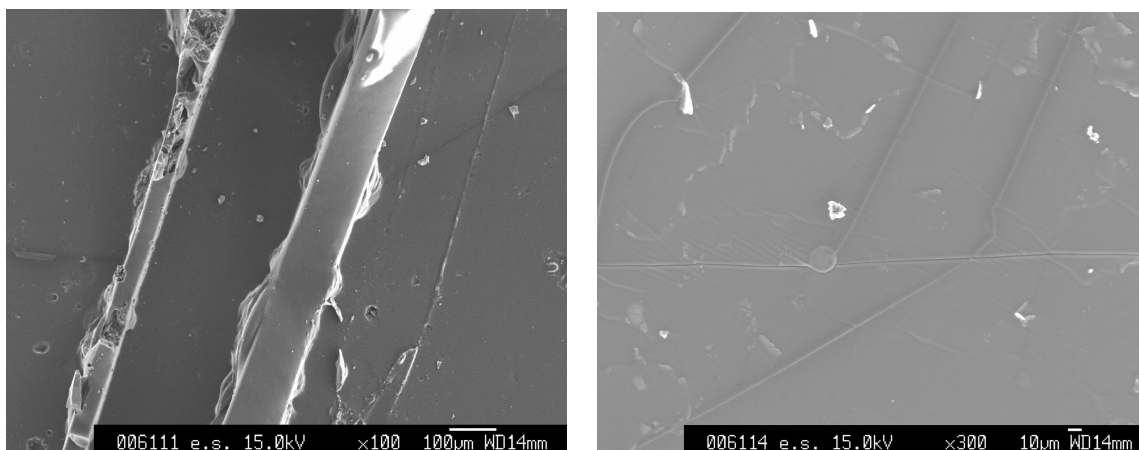
La réalisation de quelques répliques de surfaces d'environ 2 à 3 cm de diamètre sur les coupes 2, 4 et 5 du bloc H95CV07 (voir Figure I - 12) a été effectuée dans le but d'observer les fissures (ouverture, nombre, profondeur..) de manière non destructive au microscope électronique à balayage à effet de champ (voir annexe A2 pour la description du principe de cette technique). Bien qu'au cours de l'examen des répliques peu de fissures aient été décelées, quelques-unes ont donné des résultats intéressants (voir Figure I - 14).



**Figure I - 14 : réplique effectuée vers le cœur sur la coupe 5 du bloc H95CV07 observée au MEB.**

Les observations montrent des bosses (donc sur le bloc des fissures) dont la base varie de 800  $\mu\text{m}$  à 1 mm et le sommet (ou fond de fissure) peut aller de 50  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$ . Le sommet semble plat, cependant on constate la présence de nombreux morceaux de verre englués ainsi qu'un peu de matière métallique pouvant provenir du conteneur, qui pourraient être à l'origine

de l'arrêt de l'imprégnation de la résine. Des fissures de plus petites tailles (50  $\mu\text{m}$ , 120  $\mu\text{m}$ , voire même de l'ordre de quelques microns) ont pu être détectées (voir Figure I - 15).



**Figure I - 15 : répliques effectuées sur la coupe 2 (à gauche) et sur la coupe 4 (à droite) mettant en évidence des saillies donc des fissures dans le verre dont l'ouverture est de quelques microns.**

Ces analyses ne sont pas représentatives du réseau de fissures dans son ensemble, car les répliques ne couvrent qu'une partie très restreinte de la surface du bloc. Cependant, elles mettent en évidence l'existence d'une large gamme d'ouverture de fissures allant du millimètre jusqu'à quelques microns d'ouverture.

#### 4.1.2.2. Tomographie

L'étude de la connectivité des fissures au sein du colis ne peut pas être menée par l'intermédiaire de réplique de surface, alors que la tomographie se révèle plus adaptée pour cela (voir Annexe A1 pour la description du principe de la tomographie). Cette analyse a été effectuée par Tomoadour par l'intermédiaire d'un tomographe industriel de 450 kV dit de seconde génération et d'un logiciel de traitement de Materialise.

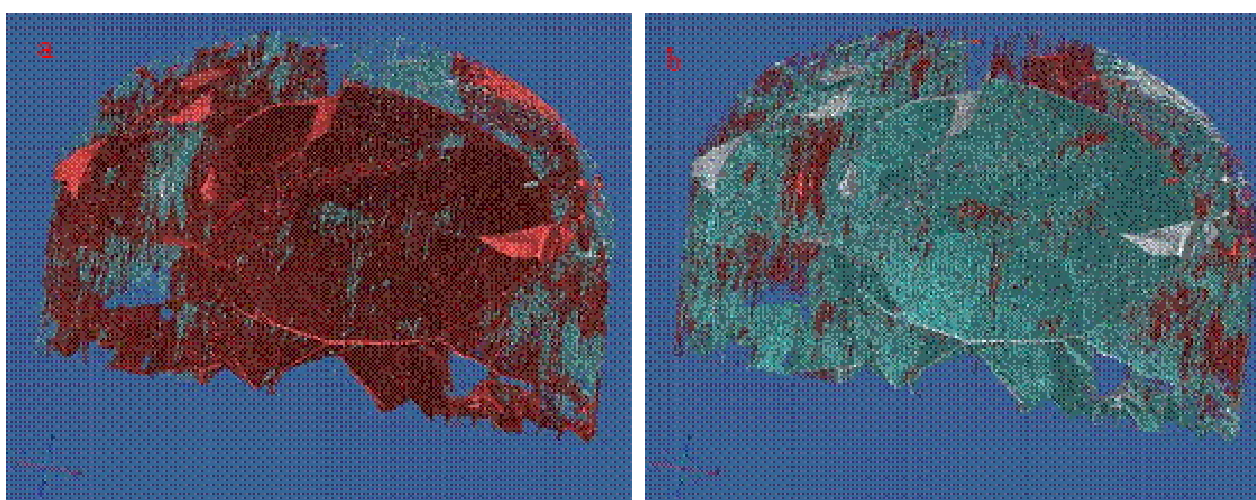
Compte tenu de l'augmentation de la limite de détection avec la taille de l'échantillon, l'analyse tomographique est conduite sur une coupe transversale (demi-cylindre de 42 cm de diamètre et 20 cm de hauteur) et non sur le colis en entier (cylindre de 42 cm de diamètre et 1 m 20 de hauteur). Cette restriction en dimension permet d'atteindre une résolution de 160  $\mu\text{m}$ . Rappelons qu'une résolution de 100  $\mu\text{m}$  avait pu être obtenue au BAM de Berlin (paragraphe § 3.2). Le choix de la section à tomographier s'est porté sur la coupe numéro 3 (voir Figure I - 12 et Figure I - 16). Notons que la découpe du colis peut avoir conduit à la génération de fissures ou à l'ouverture de fissures déjà existantes.



**Figure I - 16 : vue de dessus de la coupe transversale numéro 3 du bloc H95CV07.**

La compilation, le seuillage et la triangulation de 415 coupes tomographiques 2D, séparées les unes des autres d'un millimètre, a permis la reconstitution du réseau de fissures en 3D (Figure I - 17). Ce traitement génère les deux parois d'une fissure détectée. La détection est limitée à des différences de densité supérieure à 15 - 20 %. Ce réseau de fissures peut être divisé en deux sous réseaux :

- un réseau de fissures principal : il est constitué de la majorité des fissures observées. ces dernières sont toutes connectées les unes aux autres (en rouge sur la Figure I - 17a).
- un réseau de fissures secondaire : il est peu étendu et constitué d'amas de fissures non connectées entre elles (en rouge sur la Figure I -17b).



**Figure I - 17 : réseau de fissure en 3 D, obtenu par reconstitution de coupes tomographiques, constitué de deux sous réseaux : un réseau de fissure principal (en rouge sur l'image de gauche) et un réseau de fissure secondaire (en rouge l'image de droite)**

Outre la visualisation du réseau de fissure, de nombreuses informations peuvent être tirées de cette représentation spatiale du réseau de fissures en 3 D, à la limite de résolution près 0,16 mm (voir tableau I - 3).

**Tableau I - 3 : surfaces et volumes des réseaux principal, secondaire et intégral**

	Réseau de fissures principal	Réseau de fissures secondaire	Intégralité du réseau de fissures
Surface (cm <sup>2</sup> )	7669,8	2822,6	10492,6
% surfacique (par rapport à l'intégralité du réseau)	<b>73,1</b>	<b>26,9</b>	100
Volume (cm <sup>3</sup> )	227,2	309,1	536 ,3
% volumique (par rapport à l'intégralité du réseau)	<b>42,4</b>	<b>57,6</b>	100
Ouverture moyenne (µm) (2 volume / surface)	592	2190	1022

Notons que si le réseau de fissures secondaires ne représente qu'une faible partie de la surface développée par les fissures, il contribue à plus de la moitié du volume poreux. Ainsi, ce réseau peu connecté et inégalement dispersé est constitué majoritairement de fissures de taille importante ou de cavités.

Par ailleurs, les résultats présentés dans le Tableau I - 3 permettent également d'estimer une « porosité », correspondant au rapport entre le volume des fissures sur le volume du demi-cylindre, de 3,9 %, ainsi qu'un taux de fracturation de 7,5. Ce dernier est comparable avec le taux de fracturation issue de tests de lixiviation en Soxhlet Gros Bloc sur un colis de verre de type R7T7 (voir paragraphe § 3.3.1).

L'introduction de cette représentation spatiale dans la simulation des flux induits par des gradients thermiques présents dans ALISE (voir paragraphe § 3.2.2) a débouché à une estimation grossière de la vitesse de transport au cœur des fissures de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-3}$  à  $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$  pour une ouverture moyenne de 500  $\mu\text{m}$ , qui est conforme aux données du Tableau I - 3 (Morandini, *rapport interne*). Il est intéressant de souligner que pour une ouverture moyenne de 50  $\mu\text{m}$ , la vitesse de transport au cœur de la fissure chute de 2 ordres de grandeur.

Cette étude précède l'analyse post-mortem et destructive de la coupe, via des prélèvements d'échantillon soigneusement choisis et dûment localisés, qui seront ensuite examinés à toutes les échelles (binoculaire, microscope optique, MEB) Ce travail, en cours, renseignera sur l'altération du verre en milieu confiné.

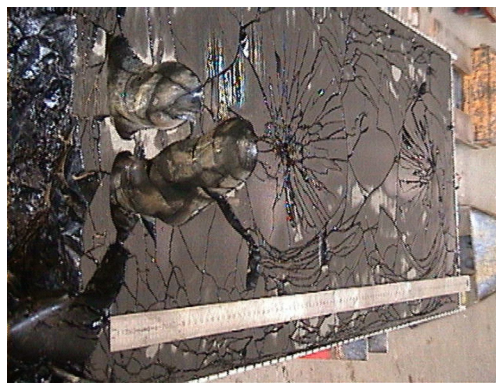
Les observations réalisées sur une partie (1/10) d'un colis de verre mettent en évidence l'existence d'un réseau de fissures caractéristique d'une rupture brutale au cours de l'élaboration. Ce réseau est fortement connecté et présente des fissures de dimensions variables de quelques millimètres à quelques microns. Il est également très inhomogène tout comme celui généré à l'échelle du colis.

La description du réseau de fissures est une étape nécessaire à la détermination du couplage chimie transport dans le colis. Son évolution au cours du temps est également un paramètre important. La détermination en laboratoire du devenir du réseau peut être conduite sur quelques années, mais est irréaliste sur les échelles de temps envisagées pour un stockage géologique. Le recours à l'étude des analogues archéologiques peut apporter des éléments de réponse sur ce sujet.

## 4.2. Evolution du réseau de fissures : analogie avec les verres archéologiques

L'approche par analogie avec des systèmes naturels existant dans le but d'appréhender l'évolution du comportement à long terme du verre R7T7 sur des échelles de temps inaccessibles au laboratoire, a été présentée en premier lieu par Ewing pour des verres basaltiques (1979). Cette démarche appliquée à des verres archéologiques fissurés, qui ont reposé à 56 mètres de fond en mer Méditerranée au large des îles d'Embiez pendant 1800 ans, permet d'étudier l'état d'un milieu fissuré après qu'il se soit altéré dans des conditions stables et connues : 12 °C en présence d'eau de mer. Cette étude renseigne sur le devenir du système fissuré.





**Figure I - 18 : photographies du réseau de fissures contenu dans des verres archéologiques (à gauche) et dans un colis de verre R7T7 (à droite).**

Bien que ces verres présentent une composition différente de celle du verre R7T7 (notamment au niveau du silicium et du bore, éléments influençant fortement le pH, voir Tableau I - 4), ils ont une morphologie comparable (voir Figure I - 18). Ces deux verres, du fait de leur élaboration, ont développé un réseau de fissures. L'analogie porte ainsi sur la morphologie. Elle pourra notamment servir d'élément de validation de la modélisation couplant la chimie et le transport dans un milieu fissuré (Verney-Carron 2007a, Verney-Carron *et al* 2007b).

**Tableau I - 4 : composition du verre archéologique étudié et celle d'un verre SON 68**

Oxydes (% masse)	Verre Archéologique	Verre SON 68
SiO <sub>2</sub>	70	45,1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	13,9
Na <sub>2</sub> O	20,1	9,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8	4,9
CaO	4,9	4
MgO	0,3	-
Li <sub>2</sub> O	-	2
K <sub>2</sub> O	0,4	-
ZnO	-	2,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	2,9
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9	-
Cl	1	-
SO <sub>3</sub>	0,3	-
Autre	-	1,2
Déchet	-	13,7

L'observation d'un morceau du verre archéologique des Embiez met en évidence le colmatage de l'ensemble du réseau de fissures par des produits d'altération. Les épaisseurs d'altération, qui comprennent le gel et les phases cristallisées, varient de 800 µm à quelques microns. Ces valeurs ne doivent pas être confondues avec les ouvertures initiales des fissures qui sont nécessairement plus faibles.

Une étude post-mortem minutieuse de ce réseau de fissures montre que le colmatage et les mécanismes d'altération au sein du réseau de fissures réduisent fortement la contribution des

fissures internes à l'altération globale des blocs (Verney-Carron *et al.*, 2007b). Une analyse statistique 2D de ce réseau, sur un échantillonnage représentatif, indique que le verre est altéré à hauteur de 15 à 20 % et que les plus petites fissures (correspondant à des épaisseurs d'altération inférieures à 30  $\mu\text{m}$ ) représentent une majeure partie du réseau de fissures (80 % en nombre de fissures) mais participent seulement à hauteur de 7,2 % sur l'altération globale.

Par ailleurs, les expérimentations effectuées en laboratoires sur les mécanismes d'altération du verre archéologique confortent l'analogie avec le verre R7T7 (Verney-Carron, 2007a).

Ces résultats permettront la mise en place d'une modélisation, qui appliquée au verre R7T7 permettra d'estimer l'impact du réseau de fissures sur le devenir de ceux-ci.

Les verres archéologiques se révèlent être de précieux analogues du verre R7T7, du fait de la formation d'un réseau de fissures fortement connecté.

L'étude du verre archéologique met en évidence des phénomènes de colmatage, ralentissant fortement les mécanismes de transport, ainsi que de faibles cinétiques d'altération, caractéristiques des milieux confinés. Ces mécanismes sont à l'origine d'une « fermeture » apparente d'une grande partie du réseau de fissures. A long terme, ces phénomènes réduisent nettement l'influence du réseau de fissures sur l'altération globale.

La fracturation des colis de verre R7T7 est un problème difficile. La performance d'un colis est définie par la quantité de verre altéré, qui dépend doublement de ce facteur par le biais de la cinétique d'altération et de la surface réactive. Par ailleurs, la cinétique d'altération du verre R7T7 est une combinaison complexe de plusieurs mécanismes chimiques : interdiffusion, hydrolyse et précipitation de phases secondaires amorphes ou cristallisées. La détermination d'un paramètre représentatif, i.e. le taux de fracturation, par l'intermédiaire de diverses techniques (tomographie, granulométrie, test de lixiviation) conduit à des valeurs s'échelonnant entre 5 et 65, illustrant notamment l'existence d'un réseau de fissures conséquent. Néanmoins, les expérimentations en statique sur un colis de verre de type R7T7 montrent les limites d'une approche macroscopique et soulignent l'importance d'une étude fine des mécanismes physico-chimiques à l'œuvre dans une fissure et dans un réseau de fissures. L'analyse d'une partie du réseau de fissures d'un colis met en évidence l'existence d'une large gamme d'ouverture de fissures (de quelques microns au millimètre) ainsi que de deux sous réseaux formés de fissures fortement connectées. La formation de ce type de réseau peut paraître extrêmement pénalisant pour la tenue à long terme de la matrice de confinement. Néanmoins les analogues archéologiques du verre R7T7 (au niveau de sa morphologie) apportent un contrepoids à cette vision, en montrant une altération globale majoritairement pilotée par les surfaces extérieures et les « grosses » fissures, grâce notamment à des phénomènes de colmatage.

# Partie II : étude des phénomènes couplés chimie/transport dans une fissure

L'étude du couplage chimie transport dans un milieu fissuré nécessite la connaissance de ce couplage dans les unités les plus simples le constituant : les fissures.

En premier lieu, un état de l'art succinct concernant l'écoulement, le transport du soluté et les couplages chimie transport dans les fissures est proposé. Il est basé principalement sur la bibliographie relative aux fissures dans les roches.

Ensuite, les travaux réalisés dans le cadre de ce travail de thèse sur des fissures sont présentés, en commençant par les milieux basiques jusqu'au milieu neutre.

## 1. Etat de l'art

### 1.1. L'écoulement dans une fissure

#### *1.1.1. Système d'équation pour un fluide newtonien incompressible en régime permanent dans une fissure*

L'écoulement d'un fluide newtonien incompressible en régime permanent est décrit par le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = - \nabla P + \mu \nabla^2 \mathbf{u} & \text{Eq. II - 1} \\ \nabla \mathbf{u} = 0 & \text{Eq. II - 2} \end{cases}$$

Avec :

- $\rho$  : la masse volumique du fluide ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
- $\mathbf{u}$  : vecteur du champ de vitesse ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )
- $P$  : le champ de pression (Pa) qui s'exprime comme la somme de la pression dans le fluide ( $p$  en Pa) et du produit de la masse volumique ( $\rho$  en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) par la pesanteur ( $g$  en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ) et la coordonnée verticale ascendante ( $z$  en m) :  $P = p + \rho g z$
- $\mu$  : viscosité dynamique (Pa.s)

L'équation II - 1 du système correspond à l'équation de Navier Stokes, qui reflète la conservation de la quantité de mouvement. Cette expression exprime que l'accélération advective, qui caractérise les effets inertiels, est compensée par la somme du gradient de pression et des forces de viscosité.

L'équation II - 2 de ce système se réfère à la conservation de la masse pour un fluide incompressible.

Dans le cas des fissures, la condition d'adhérence à la surface doit aussi être considérée, ce qui implique que la vitesse du fluide au niveau des parois est nulle :  $\mathbf{u} = 0$  au niveau des parois.

Il est essentiel de signaler que l'accélération advective (i.e.  $(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u}$ ) rend l'équation non linéaire et donc sa résolution complexe.



### 1.1.2. Le nombre de Reynolds : caractérisation de l'écoulement

Le nombre de Reynolds définit l'écoulement et plus particulièrement son régime (laminaire, turbulent). Il correspond au rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses (Guyon, Hulin et Petit, 1991) :

$$Re = \frac{\frac{\rho U^2}{L_c}}{\frac{\eta U}{L_c^2}} = \frac{\rho U L_c}{\eta} = \frac{U L_c}{\nu}$$

Avec :

- $\rho$  : masse volumique du fluide ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).
- $U$  : vitesse représentative de l'écoulement ( $\text{m.s}^{-1}$ ).
- $L_c$  : une longueur caractéristique de l'écoulement (m).
- $\eta$  : viscosité dynamique du fluide ( $\text{Pa.s}$ ).
- $\nu$  : viscosité cinématique du fluide ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ).

Pour un petit nombre de Reynolds ( $Re \ll 1$ ), l'écoulement est gouverné par la viscosité ; pour un grand nombre de Reynolds ( $Re \gg 1$ ), par l'inertie du fluide. Dans la gamme basse de  $Re$ , les effets inertiels sont négligeables, on parle d'écoulement de Stokes (voir paragraphe § 1.1.3). Il se réfère à un écoulement laminaire réversible. L'augmentation de  $Re$  est associée à l'apparition d'instabilités, puis de turbulences. Le flux reste laminaire tant que ce nombre reste inférieur à une valeur critique  $Re_{cr}$ , qui est de l'ordre de 2100 (pour un flux entre deux plans parallèles et lisses, Bird *et al.* en 1960). Cette condition n'est pas la plus restrictive pour notre étude ; le critère pertinent est que  $Re \ll 1$  pour que les effets d'inertie soient négligeables.

Dans le cas d'une fissure, la dimension caractéristique est définie comme l'ouverture de la fissure (Dijl *et al.*, 2002).

### 1.1.3. La loi locale cubique : fissure lisse

Dans le cas d'une fissure sans rugosité, on considère l'écoulement de Poiseuille entre deux plans horizontaux parallèles et lisses. Les lignes de courant sont parallèles entre elles et à la surface. Il s'établit alors un gradient de vitesse parabolique entre les deux plans parallèles, comme indiqué dans le schéma suivant :

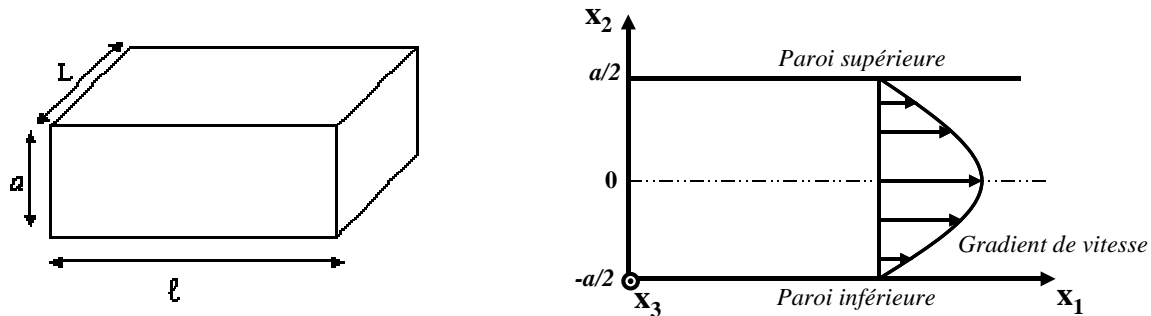


Figure II - 1 : schéma de dimension d'une fissure (à gauche) et du référentiel utilisé (à droite).

L'écoulement de Poiseuille repose sur les hypothèses suivantes : *écoulement bidimensionnel permanent et laminaire d'un fluide newtonien, pesant, incompressible*.

Par ailleurs, le vecteur vitesse ne varie pas perpendiculairement à l'écoulement, i.e.  $x_2$  :

$$u_{x_2} = 0$$

L'écoulement se reproduit identique à lui-même dans la direction  $x_3$  :

$$\mathbf{u} = u_{x_1} \overrightarrow{x_1} = f(x_1, x_2)$$

L'équation de bilan de masse (Eq. II - 2) indique que le vecteur vitesse ne dépend que de la coordonnée  $x_2$  :

$$\frac{\partial u_{x_1}}{\partial x_1} = 0 \quad \text{ou} \quad \mathbf{u} = u_{x_1} \overrightarrow{x_1} = f(x_2)$$

Dans cette configuration, le vecteur vitesse et le gradient de vitesse sont orthogonaux. Ainsi le terme d'accélération advective est nul. L'équation de Navier Stokes (Eq. II - 1) se réduit à l'équation de Stokes :

$$\nabla P = \mu \nabla^2 \mathbf{u} \quad \text{Eq. II - 3} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} \frac{\partial P}{\partial x_1} = \mu \frac{\partial^2 u_{x_1}}{\partial^2 x_2} \\ \frac{\partial P}{\partial x_2} = 0 ; \frac{\partial P}{\partial x_3} = 0 \end{cases}$$

On en déduit que :

$$\blacksquare \quad P = A x_1 + B \quad \text{Eq. II - 4}$$

$$\blacksquare \quad u_{x_1} = \frac{A}{2\mu} x_2^2 + C x_2 + D \quad \text{Eq. II - 5}$$

Avec A, B, C, D des constantes.

Les conditions d'adhérence aux parois de la fissure permettent d'écrire les relations suivantes :

$$\left. \begin{aligned} (u_{x_1})_{a/2} &= 0 \\ (u_{x_1})_{-a/2} &= 0 \end{aligned} \right\} C = 0 \text{ et } D = \frac{-A a^2}{8\mu}$$

Etant donnée une variation de pression  $\Delta P$  de part et d'autre de la fissure d'une longueur  $\ell$ , l'équation II - 3 permet d'obtenir :  $A = \frac{\Delta P}{\ell}$

L'équation donnant la vitesse du fluide est donc :

$$u_{x_1} = \frac{\Delta P}{2\mu\ell} x_2^2 - \frac{\Delta P a^2}{8\mu\ell} = \frac{\Delta P}{2\mu\ell} \left( x_2^2 - \frac{a^2}{4} \right)$$

Cette relation permet de déterminer :

- le débit volumique ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) :

$$\text{Débit} = Q_v = \int_0^L \int_0^a u_{x_1} dx_3 dx_2 = - \frac{L a^3 \Delta P}{12 \mu \ell}$$

- la vitesse maximum (m.s<sup>-1</sup>) :

$$u_{\max} = - \frac{\Delta P a^2}{8 \mu \ell} \quad \text{soit} \quad Q_v = \frac{2}{3} a L u_{\max}$$

La loi de débit volumique varie donc linéairement en fonction du gradient de pression et au cube de l'ouverture, c'est pourquoi on appelle traditionnellement cette relation la loi cubique.

#### Parallèle avec la loi de Darcy

La loi de Darcy pour un écoulement en milieu poreux unidimensionnel s'exprime par l'équation suivante :  $Q = - \frac{K A \Delta P}{\mu \ell}$  (Eq. II - 6) ; où  $A$  et  $K$  sont respectivement la section du milieu perpendiculaire à l'écoulement (soit  $L a$ ) et la perméabilité (m<sup>2</sup>) (de Marsily, 1981).

La perméabilité intrinsèque d'une fissure lisse et plane peut ainsi être estimée par la relation suivante :  $K = \frac{a^2}{12}$  Eq. II - 7.

Cette expression permet d'introduire la notion d'ouverture hydraulique, qui est définie par rapport à la conductivité de la fissure :  $a_h = \sqrt{12 K}$

Pour une fissure plane et lisse, cette valeur est bien entendu identique à l'ouverture moyenne de la fissure, qui dans ce cas particulier est simplement l'ouverture de la fissure.

La loi cubique décrite précédemment présente deux cas de non conformité : les fissures réelles rugueuses et les écoulements turbulents. Les phénomènes turbulents ne seront pas considérés par la suite, même au voisinage des parois.

#### **1.1.4. Les fissures réelles : impact de la rugosité**

Il est bien évident que le cas d'une fissure lisse plane n'est pas représentatif de fissures réelles qui sont rugueuses et se définissent généralement suivant plusieurs orientations. De nombreuses études ont montré que la rugosité de surface des fractures naturelles est irrégulière et qu'elle présente également des propriétés fractales, notamment auto-affines (pour les roches : Schmittbuhl *et al.*, 1993 et Plouraboué *et al.*, 1995 ou pour les matériaux fragiles : Måløy *et al.*, 1992). Une revue détaillée de l'écoulement et du transport dans les fissures ainsi que dans les milieux fissurés est fournie par Berkovitz (2002).

Dans ce cadre, les lignes de courants ne sont pas parallèles et le terme relatif aux effets inertiels dans la relation de Navier Stokes ne s'annule pas. Il est cependant possible de revenir à l'équation de Stokes (Eq. II - 3) en supposant que les forces de viscosité prédominent sur les forces inertielles (ce qui correspond à de faibles valeurs de  $Re$  (voir paragraphe § 1.1.2)). Le terme non linéaire est alors négligé.

De plus, l'utilisation de l'approximation de *lubrification* permet de simplifier grandement le problème. Pour une description détaillée de sa résolution, on peut se reporter aux revues de Zimmerman et Bodvarsson (1996) et de Oron et Berkowitz (1998).

L'écoulement dans une fissure peut être défini par deux longueurs caractéristiques : l'une selon la direction de l'écoulement ( $L$ ) et l'autre selon l'ouverture moyenne ( $a_m$ ) (voir Figure II - 2).

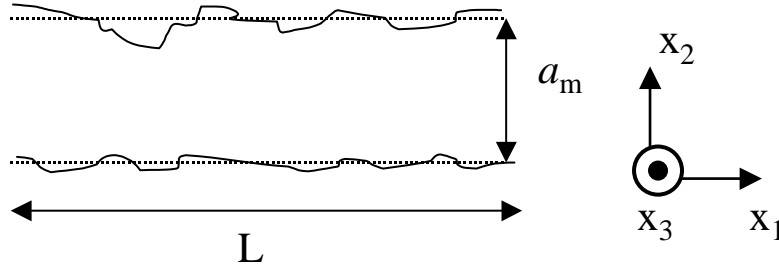


Figure II - 2 : longueurs caractéristiques d'une fissure rugueuse.

L'approximation de *lubrification* suppose que l'ouverture locale varie lentement, soit  $\|\nabla a\|$  très petit devant 1, ce qui induit que la composante verticale de la vitesse est négligeable par rapport à ses composantes horizontales. L'équation de Stokes est, par ce biais, réduite à la forme suivante :

$$\nabla P = \mu \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial x_2^2} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} \frac{\partial P}{\partial x_1} = \mu \frac{\partial^2 u_{x_1}}{\partial x_2^2} \\ \frac{\partial P}{\partial x_3} = \mu \frac{\partial^2 u_{x_3}}{\partial x_2^2} \end{cases}$$

Remarquons que dans ce cas, la vitesse locale est parallèle au gradient de pression locale, qui a des composantes en  $x_1$  et  $x_3$  et que l'intégration des équations précédentes donne lieu à un profil de vitesse parabolique identique à celui obtenu pour des fissures planes et lisses, mais dirigé parallèlement au gradient de pression. En intégrant ce profil parabolique sur l'ouverture locale, un flux local peut être défini :

$$Q = \int_0^{a(x_1, x_3)} u(x_1, x_2, x_3) dx_2 = - \frac{a(x_1, x_3)^3}{12 \mu} \nabla P \quad \text{Eq. II - 8}$$

Notons que nous obtenons, par l'intermédiaire de cette intégration, une loi cubique locale, analogue à la loi cubique présentée précédemment. En combinant l'équation Eq. II - 8 avec la loi de conservation du flux local, on retrouve l'équation de Reynolds :

$$\nabla \cdot \left[ \frac{a(x_1, x_3)^3}{12 \mu} \nabla P \right] = 0$$

L'inversion de cette équation permet de déterminer le champ de pression, et donc le flux local, pour une géométrie de fissure donnée.

Les conditions d'application et la validité de la théorie de lubrification sont référencées dans la littérature (Mourzenko, 1995a ; Zimmerman et Bodvarsson, 1997 ; Oron et Berkowitz, 1998 ; Adler et Thovert, 1999). L'écart entre l'ouverture hydraulique définie par les équations Eq. II - 6 et Eq. II - 7 par rapport à l'ouverture moyenne de la fissure caractérise la déviation par rapport à la loi cubique. Dans le cas où l'ouverture moyenne est grande par rapport à l'écart type de la rugosité de surface, qui caractérise cette dernière, la substitution du cas réel (fissure rugueuse) par une fissure plane et lisse est acceptable. Inversement, pour un écart type de l'ouverture (caractéristique de la rugosité) de l'ordre de grandeur de l'ouverture mécanique, cette approximation n'est plus valable et l'ouverture hydraulique s'écarte de l'ouverture moyenne. Cette déviation peut donner lieu à un flux accru ou inhibé par rapport au

cas de référence (fissure lisse et plane) suivant la direction du gradient de pression. Ce comportement a été mis en évidence expérimentalement (Méheust et Schmittbuhl, 2000) et étudié avec succès numériquement (Méheust et Schmittbuhl, 2001). L'anisotropie de l'écoulement du fluide est liée à des hétérogénéités géométriques à l'échelle de la fissure, c'est-à-dire la rugosité.

La détermination d'une relation liant l'ouverture hydraulique avec l'ouverture mécanique (ouverture moyenne du champ d'ouvertures locales) et l'écart type de l'ouverture (caractéristique de la rugosité) a fait l'objet de nombreux travaux, basés soit sur une approche expérimentale, introduite par Lomize en 1981, soit numérique, citons notamment Parti et Cheng en 1978 (Zimmerman et Bodvarsson, 1997 ; Adler et Thovert, 1999) ou Brown (1987). Il existe également plusieurs définitions plus ou moins robustes de l'ouverture à considérer dans la loi cubique locale (Neuzil et Tracy, 1981 ; Ge *et al.*, 1997 ; Oron et Berkovitz, 1998).

Certains auteurs (Oron et Berkovitz, 1998) supposent que la loi cubique peut être appliquée localement sur des segments de la fissure à condition que l'orientation des parois soit invariante sur un segment et que la longueur de ces segments,  $\ell_s$ , soit grande devant

l'ouverture moyenne locale,  $a_m$ , i.e.  $\left(\frac{a_m}{\ell_s}\right)^2 \ll 1$ . Dans cette étude, l'ouverture introduite

dans la loi cubique locale est, sur chaque segment, l'ouverture entre les deux plans moyens relatifs aux parois supérieure et inférieure constituant la fissure.

Pour de faibles écartements entre les deux surfaces constituant la fissure (ouvertures), Brown (1987) met en relation la déviation entre les observations expérimentales et les prédictions de la loi cubique avec la création d'un flux tortueux. Ce dernier tend à être chenalisé à travers les régions de plus fortes ouvertures. Nicholl *et al.* (1999) estiment l'inadéquation de l'équation de Reynolds pour simuler l'écoulement dans une fissure fermée dont les parois sont bien ajustées.

La perméabilité, et par voie de conséquence l'ouverture hydraulique, peuvent être encadrées par des limites supérieure et inférieure pourvu que la distribution de cette donnée soit connue, sans hypothèse sur sa distribution spatiale (de Marsily, 1981 ; Adler et Thovert, 1999) :

$$\text{pour l'ouverture hydraulique : } \langle a^{-3} \rangle^{-1} \leq a_h^3 \leq \langle a^3 \rangle$$

La limite supérieure (ou inférieure) correspond à la moyenne arithmétique (respectivement harmonique) du cube des ouvertures.

Notons que, dans cette analyse, l'ouverture hydraulique,  $a_h$ , est définie par rapport à la perméabilité globale de la fissure,  $K$ , suivant la relation suivante :  $K = \frac{a_h^3}{12}$ .

L'utilisation de l'IRMN (imagerie par résonance magnétique nucléaire) par Dijk *et al.* (1999) pour l'étude de l'écoulement dans une fissure naturelle de roche met en évidence que le profil de vitesse est en général parabolique, mais peut parfois présenter une asymétrie. Cette dernière est à relier avec des régions d'écoulement privilégié.

Au sein d'une fissure, la hausse de la surface de contact engendre une baisse de la connectivité et une augmentation de la tortuosité. Tsang (1984) applique une méthode d'analogie entre un système électrique constitué de résistances, en parallèle ou en combinaison 2D, et une fissure de différentes ouvertures, avec ou sans tortuosité. Il en conclut que l'atteinte d'une fraction de contact de 30 % dans une fissure rugueuse, produite par deux surfaces identiques mises en regard et décalées, induit une diminution de deux ordres de grandeur, voire plus, du flux. Il montre aussi qu'une forte proportion de faibles ouvertures,

par rapport à l'ouverture moyenne, au sein d'une même fissure conduit à un fort effet de la tortuosité sur l'écoulement. Inversement cet effet est moindre pour une forte quantité de grande ouverture. Oron et Berkovitz (1998) suggèrent qu'un rapport de contact de 0,03 à 0,05 suffit à initier un écart au comportement du flux par rapport à la loi cubique. L'étude de Zimmerman *et al.* (1992), réalisée sur une fissure plane et lisse contenant des obstacles reliant les deux parois de la fissure, met en évidence que le nombre de point de contact ainsi que leur forme, leur aire, leur orientation et leur distribution spatiale influencent la perméabilité du milieu. Pour une fissure lisse et plane ponctuée d'obstacles de formes irrégulières, les auteurs supposent une analogie avec une fissure de même type contenant le même nombre d'ellipses dont le rapport de forme,  $\alpha$ , est défini comme l'aire totale sur le périmètre total des aspérités du système réel. L'évolution de la perméabilité du milieu, suivant la proportion de surface obstruée dans la fissure, est en bonne adéquation avec l'équation suivante :

$$\frac{k^*}{k_0} = \frac{1 - \beta c}{1 + \beta c} \quad ; \quad \beta = \frac{(1 + \alpha)^2}{4 \alpha}$$

Avec :

- $k^*$  : la perméabilité effective macroscopique du milieu (m).
- $k_0$  : la perméabilité effective du milieu s'il n'y avait pas d'obstacles (m).
- $c$  : la fraction d'air de contact de la fissure.
- $\alpha$  : le rapport d'aspect de l'obstacle.

Durham et Bonner (1994) montrent que la perméabilité hydraulique globale d'une fissure, formée au cours d'un essai « Brésilien » (fracture par compression diamétrale d'un cylindre) et reconstituée avec ou sans déplacement latéral des parois, chute plus rapidement avec l'ouverture mécanique que ce que prévoit la loi cubique. Cette déviation entre les observations expérimentales et la loi cubique s'accompagne d'une augmentation croissante de la surface colmatée et de chemins de percolation de plus en plus tortueux. L'observation de l'écoulement au sein d'une réplique en plexiglas d'une fissure naturelle, par le biais de test d'injection de colorant, révèle l'existence d'une chenalisation significative de l'écoulement en relation avec la déviation à la loi cubique (Brown *et al.*, 1998).

Plouraboué *et al.* (2000) établissent que les propriétés de transport dans une fissure rugueuse, composée de deux surfaces complémentaires, sont raisonnablement décrites par un modèle basé sur deux plans parallèles. De fortes déviations entre ce modèle et les résultats expérimentaux sont observées lorsque les surfaces sont déplacées latéralement l'une par rapport à l'autre. Dans cette étude, l'écoulement se produit selon une géométrie radiale (le traceur est injecté au centre de la fissure). Cette dernière est associée aux déviations. Auradou *et al.* (2005 et 2006) prouvent que le déplacement de deux surfaces complémentaires d'une fracture induit une anisotropie du champ d'ouverture à l'origine de la création de chenaux perpendiculaires à la direction du déplacement. Ce phénomène conduit à une forte perméabilité effective dans la direction des chenaux.

Dans le cas d'une fissure non colmatée, Nazridoust *et al.* (2006) modélisent avec succès la variation de pression au sein d'une fissure par le biais de la loi cubique en prenant en compte explicitement dans la description de la fissure les variations d'ouverture et en introduisant un paramètre traduisant la tortuosité.

La résolution de l'équation de Reynolds permet à Plouraboué *et al.* (1998) d'étudier la dispersion géométrique (voir paragraphe § 1.2.1) d'un traceur dans un écoulement au sein d'une fissure rugueuse, constituée de parois auto-affines identiques et translatée l'une par rapport à l'autre.

Ainsi, la loi cubique se révèle dans de nombreux cas un outil précieux à l'étude de l'écoulement dans une fissure rugueuse.

## 1.2. Le transport dans une fissure

### 1.2.1. Les mécanismes de transport

Il existe deux mécanismes physiques de transport effectifs dans une fissure simple (Bodin *et al.*, 2003a pour une revue) :

- l'advection correspondant aux mouvements du soluté suivant une vitesse de fluide moyenne,
- la diffusion résultant de l'agitation moléculaire. Un déséquilibre de concentration dans un fluide au repos induit un mouvement brownien des particules jusqu'à l'atteinte de l'équilibre.

Dans une description 2D simplifiée du transport, l'intégration transverse va donner lieu à la dispersion hydrodynamique. Cette dernière est liée aux hétérogénéités des vitesses locales du fluide, à toutes les échelles. Les deux mécanismes énoncés précédemment jouent conjointement pour contribuer à ce phénomène.

Dans une cellule Hele-Shaw classique (enceinte de deux plaques parallèles où l'écoulement de Poiseuille est valide), l'annulation de la vitesse au niveau des parois (variation de la vitesse dans le plan normal aux parois) induit une dispersion. Taylor (1953) et Aris (1956) sont les premiers à étudier ce phénomène, qui est appelé dispersion de Taylor. Ils démontrent que cette dispersion est très importante à de forts nombres de Péclet (voir paragraphe § 1.2.3). Dans une fissure dont les surfaces sont parallèles et lisses, la dispersion de Taylor et la diffusion moléculaire longitudinale sont les seuls mécanismes effectifs de dispersion.

La prise en compte de la variation de l'ouverture dans une cellule de type Hele-Shaw met en évidence trois types de régimes : diffusif, géométrique et de Taylor. Le régime géométrique, correspondant à une relation linéaire entre le coefficient de dispersion et la vitesse convective, est associé aux perturbations initiées par la rugosité de la surface des parois (variation spatiale de la vitesse dans la direction parallèle aux parois). L'étude expérimentale de Ippolito *et al.* (1994) démontre que les régimes de dispersion géométrique et de Taylor se superposent. La rugosité de surface introduit un désordre (en 2D) dans le plan parallèle aux surfaces des fissures mais elle n'induit pas de migration du traceur dans le plan perpendiculaire aux surfaces. Ce régime de dispersion se révèle être le plus significatif pour de nombreuses applications pratiques et en particulier pour l'écoulement dans une fissure.

Plusieurs régimes de dépendance de la dispersion avec l'intensité de la convection ou le nombre de Péclet ont été constatés (voir paragraphe § 1.2.3). Chaque régime de dépendance est relatif à un régime de dispersion.

La théorie classique de la dispersion est fondée sur le modèle Fickien. Elle prévoit une dispersion locale indépendante du trajet parcouru ou du temps. Or, cette caractéristique n'est pas souvent vérifiée dans le cas d'un milieu fissuré. Même à l'échelle d'une fissure, le coefficient de dispersion peut augmenter avec la distance de migration, au-delà des limites fixées par la théorie. Ce régime est qualifié de dispersion anormale. Roux *et al.* (1998) et Plouraboué *et al.* (1998) ont étudié numériquement la dispersion dans des fissures, dont les surfaces présentent un caractère self-affine. Leurs travaux semblent indiquer qu'il existe un lien entre la dispersion anormale et la formation de chemins préférentiels d'écoulement.

### 1.2.2. Mise en équation du transport

Les différents mécanismes présentés précédemment sont à l'origine de flux de matière. L'équation de conservation de la masse du soluté transcrit l'influence de ces derniers sur les profils de concentration, via l'équation suivante :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla(J_{adv} + J_{disp}) = 0 \quad \text{Eq. II - 9}$$

avec  $c_i$  correspondant à la concentration en une espèce chimique  $i$  ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) et  $J_{adv}$ ,  $J_{disp}$  représentant respectivement les flux advectif et dispersif ( $\text{mol.m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ).

Les flux se définissent également par rapport à la concentration en soluté dans la solution :

- le flux advectif est donné par :  $J_{adv} = u \cdot c_i$  ;  $u$  est la vitesse moyenne d'écoulement du fluide ( $\text{m.s}^{-1}$ ),
- le flux dispersif est donné par :  $J_{disp} = -D \nabla c_i$  ;  $D$  est le coefficient de dispersion ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ). Ce coefficient est en fait un tenseur, présentant des composantes longitudinale  $D_L$  (dans le sens de l'écoulement) et transverse  $D_T$  (perpendiculairement au sens de l'écoulement).

L'équation Eq. II - 9 s'exprime donc sous la forme simplifiée de l'équation d'advection dispersion bien connue :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + u \cdot \nabla c_i = D \nabla^2 c_i \quad \text{Eq. II - 10}$$

Les équations II - 9 et II - 10 ne sont valables que dans le cas d'un transport non réactif d'un élément chimique ou une espèce chimique, celle-ci faisant intervenir la spéciation de l'élément. Une récente revue est proposée par Bodin *et al.* (2003b) sur le formalisme mathématique à adopter pour décrire le transport de soluté dans une fissure.

### 1.2.3. Le nombre de Péclet : caractérisation du transport

Le nombre de Péclet caractérise le transport du soluté en comparant les mécanismes convectif et diffusif :

$$Pe = \frac{u \cdot c}{D_m \nabla c} \approx \frac{U L_c}{D_m}$$

Avec :

- $U$  : une vitesse représentative de l'écoulement ( $\text{m.s}^{-1}$ ).
- $L_c$  : une longueur caractéristique (m).
- $c$  : la concentration du soluté ( $\text{mol.m}^{-3}$ )
- $D_m$  : la diffusion moléculaire ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )

Le nombre de Péclet détermine si le transport des solutés est assuré essentiellement par la diffusion ( $Pe \ll 1$ ) ou par l'advection ( $Pe \gg 1$ ).

La dimension caractéristique considérée pour une fissure est généralement définie comme l'ouverture moyenne  $a$  (Mourzenko *et al.*, 1995b ; Detwiler *et al.*, 2000), ce qui conduit à la relation suivante :



$$Pe = \frac{a U}{D_m}$$

Des études expérimentales (Ippolito *et al.*, 1994 ; Detwiler *et al.*, 2000) et théorique (Roux *et al.*, 1998) mettent en évidence l'existence de trois régimes distincts de dispersion, caractéristiques de dépendances spécifiques du coefficient longitudinal de dispersion en fonction du nombre de Péclet (Pe), donc également de la vitesse convective. Pour de faibles valeurs de Pe ( $Pe \ll 1$ ), la diffusion moléculaire prédomine et  $D_L \propto Pe^0$  (donc indépendante de la vitesse  $u$ ); pour des valeurs intermédiaires de Pe, la dispersion géométrique prédomine et  $D_L \propto Pe$  (proportionnel à la vitesse); et pour de grandes valeurs de Pe, la dispersion de Taylor prédomine et  $D_L \propto Pe^2$  (quadratique en vitesse).

### 1.3. Le couplage chimie transport dans une fissure

Le couplage entre les mécanismes chimiques (dissolution/précipitation) et de transport dans les fissures contenues dans les verres est un domaine d'étude très peu exploré. Les recherches sont plus étoffées en ce qui concerne les roches. Nous présentons les conclusions tirées des expérimentations réalisées sur ces deux types de matériaux, ainsi que les apports de la modélisation d'un transport réactif associé à une chimie simple à la compréhension de ce couplage.

#### 1.3.1. Le nombre de Damköhler : caractérisation du transport réactif

Le nombre de Damköhler informe sur l'importance relative d'une réaction chimique dont la cinétique est du premier ordre par rapport au transfert de matière. Plusieurs définitions sont utilisées dans la littérature (par exemple Steefel et Lasaga, 1994 ou Dijk et Berkowitz, 1998) :

- $Da_1 = \frac{L_c^2 k}{D_m} = \frac{a^2 k}{D_m}$  ; étude de l'importance relative d'une réaction chimique par rapport à un transfert de matière contrôlé par la diffusion.
- $Da_2 = \frac{L_c k}{U} = \frac{a k}{U}$  ; étude de l'importance relative d'une réaction chimique par rapport à un transfert de matière contrôlé par l'advection. Dans ce cas notons que  $\frac{L_c^2 k}{D_m} = Da_2 \cdot Pe$  soit  $Da_1 = Da_2 \cdot Pe$ .

Avec :

- $L_c$  : une longueur caractéristique (m), qui dans le cas de la fissure est l'ouverture  $a$  comme pour les nombres de Reynolds et de Péclet.
- $k$  : la cinétique chimique du premier ordre ( $s^{-1}$ ).
- $U$  : la vitesse d'écoulement ( $m.s^{-1}$ ).
- $D_m$  : le coefficient de diffusion ( $m.s^{-1}$ ).

Ces définitions ne sont cependant pas universelles (voir par exemple Mourzenko *et al.*, 1995b ; Detwiler *et al.*, 2003). Pour pouvoir utiliser ce type de définitions, il faut définir une constante cinétique d'ordre 1 pour la réaction chimique considérée, ce qui n'est pas toujours le cas.

Dijk *et al.* (2002) définissent un nombre de Damköhler pour des cinétiques de réaction  $k_n$  d'ordre  $n$ , en introduisant la concentration  $c$  du soluté dans la formule de la manière suivante :

$$Da_2 = \frac{k_n c^{n-1} a}{U}$$

Selon que le nombre de Damköhler est faible ou élevé, il caractérise une réaction contrôlée essentiellement par des mécanismes respectivement de réaction de surface ou de transfert de masse.

### 1.3.2. Mise en équation d'un transport réactif

Les équations Eq. II - 9 ou II - 10 agrémentées d'un terme source qui traduit un apport ou une consommation d'un soluté réactif décrivent le transport réactif d'une espèce chimique:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + u \cdot \nabla c_i = D \nabla^2 c_i + R_i \quad \text{Eq. II - 11}$$

en considérant les notations introduites au paragraphe § 1.2.3 et  $R_i$  comme un terme source correspondant à l'élément chimique  $i$  ( $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ). Ce formalisme correspond à une description 2D. Une autre approche basée sur une description 3D consiste à considérer explicitement ce terme source comme une condition limite (Békri *et al.*, 1995).

Le flux d'éléments mis en jeu dans les réactions chimiques possibles dans le système détermine le terme source  $R_i$ . Dans le cas du transport associé avec des interactions entre des minéraux (ce terme correspondant aux roches ou aux verres) avec de l'eau, ce terme se divise en ses contributions provenant des réactions de dissolution-précipitation (réactions hétérogènes),  $R_i^{\min}$ , des réactions en milieu aqueux (réactions homogènes),  $R_i^{\text{aq}}$ , et des réactions de sorption. Si la dernière contribution est négligée et que les espèces chimiques sont considérées à l'équilibre, l'équation Eq. II - 11 peut être simplifiée en considérant la concentration totale d'un élément  $C_i$ , c'est-à-dire la somme des concentrations des espèces chimiques contenant cet élément (pour une description détaillée de la démarche conduisant à cette équation, se référer à Steefel et Lasaga, 1994):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u \cdot \nabla C_i = D \nabla^2 C_i + R_i^{\min} \quad \text{et} \quad R_i^{\min} = - \sum_{m=1}^{N_m} \nu_{im} r_m$$

Avec

- $C_i$  est la concentration totale d'un élément  $i$  ( $\text{mol.m}^{-3}$ ). Par exemple pour l'aluminium :  $C_{\text{Al}} = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] + [\text{Al}(\text{OH})_3] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + \dots$
- $N_m$  est le nombre de minéral dans le système.
- $\nu_{im}$  est le nombre de mole de l'espèce  $i$  dans le minéral  $m$  (mol).
- $r_m$  est la vitesse de dissolution ou de précipitation du minéral  $m$  ( $\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ). Par convention  $r_m$  est considéré négatif pour un processus de dissolution et positif pour un processus de précipitation.

La revue de Bodin *et al.* (2003b) traite notamment de l'inclusion d'une sorption réversible dans l'équation de transport en 1D, en recourant à un facteur retard.

Pour prendre en compte un transport réactif dans un milieu poreux, il faut introduire dans la relation un paramètre de porosité,  $\phi$ , défini comme le rapport de volume poreux sur le volume total (Steefel et Lasaga, 1994):

$$\frac{\partial(\phi C_i)}{\partial t} + u \cdot \nabla C_i = D \nabla^2 C_i + R_i$$

### 1.3.3. Les études expérimentales

L'étude expérimentale du couplage entre la chimie et le transport dans une fissure est généralement abordée par le biais d'expériences de percolation. Il s'agit d'injecter un fluide à un débit connu dans un matériau présentant une fissure et qui, dans le cas des roches, est également poreuse. Les études réalisées montrent la complexité de ce couplage qui dépend fortement du débit, du matériau, des conditions d'altération et de la topographie de la surface.

De nombreuses recherches sont menées en génie pétrolier pour augmenter la perméabilité de la roche par attaque acide (cf. Lenormand fin des années 80, début des années 90). L'étude de Singurindy et Berkowitz (2005) s'inscrit dans ce cadre. Elle met en évidence, par le biais de tests de percolation dans des fissures de grès calcaires de 1,3 mm d'ouverture, un couplage complexe entre les mécanismes de dissolution, précipitation et transport à l'origine de variations cycliques (diminution puis augmentation) de la perméabilité au cours du temps. Ce couplage dépend fortement du type de fissure considéré (lisse ou rugueuse), du débit imposé (valeur et direction du débit, i.e. parallèle ou non à l'axe de la fissure) et du mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique injecté (rapport de concentrations des deux acides). Pour une fissure lisse, la dissolution de la matrice prédomine pour de forts débits, jusqu'à  $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ , et un mélange de  $0,1 \text{ M HCl} / 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , induisant une augmentation de la perméabilité au cours de l'expérimentation. Réciproquement, pour de plus faibles débits ou pour une concentration en acide chlorhydrique plus importante, la précipitation de gypse est prédominante conduisant à une diminution de la perméabilité. Cette transition intervient pour des débits plus faibles en ce qui concerne une fissure rugueuse. La Figure II - 3 présente schématiquement l'état finalement obtenu lors des tests suivant les différentes conditions d'expérimentations en terme de débit et de composition chimique de la solution injectée. Il apparaît clairement que ces paramètres conditionnent l'évolution de la géométrie de la fissure et que les deux grandes tendances concernant le comportement de la perméabilité (défini comme une grandeur globale) n'expriment pas la variabilité des évolutions de la géométrie d'ouverture de la fissure. Le colmatage de la fissure s'effectue vers la sortie de celle-ci, puisque la concentration en éléments dissous, nécessaire à la formation de gypse, y est la plus importante.

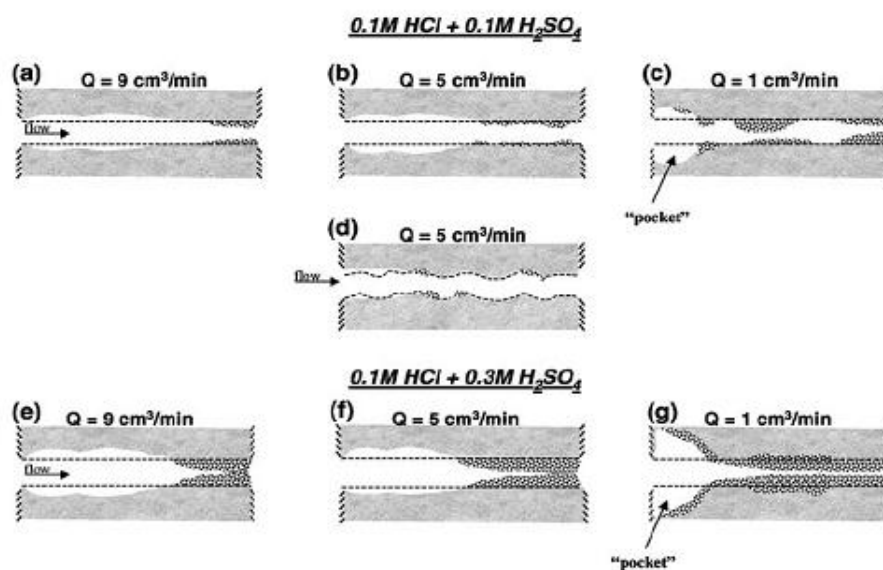


Figure II - 3 : représentation schématique du solide après des tests de percolation sur des fissures lisses (a, b, c, e, f et g) ou rugueuses (d) pour différents débit (Q) et mélange HCl et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (d'après Singurindy et Berkowitz, 2005).

L'observation d'une fissure de roche calcaire, après un test de percolation, par le biais de la microtomographie des rayons X permet de caractériser les changements de propriétés de la surface. L'application de cette technique montre que la présence d'une hétérogénéité minéralogique dans l'échantillon entraîne une évolution rapide de la surface avec formation de chemins préférentiels pour l'écoulement (chenaux), par une dissolution préférentielle de certains minéraux (Gouze *et al.*, 2002). La variabilité des systèmes naturels, en termes de minéralogie, de texture et de structure, conditionne fortement le couplage chimie transport dans les fissures. La détermination de ce dernier nécessite la prise en compte de nombreux facteurs, tels que les cinétiques réactionnelles, l'écoulement ou encore la présence de chenalisation, qui évolue au cours de l'expérimentation (Noiriel, 2005). En utilisant l'IRMN pour l'étude du flux et des motifs de dissolution dans une fissure d'halite naturelle rugueuse et saturée en eau, Djik *et al.* (2002) établissent de même une interaction forte entre le flux (i.e. les chemins préférentiels d'écoulement), la morphologie de la fissure (i.e. la surface, le volume, la tortuosité), la dissolution chimique (i.e. les régions de dissolution préférentielle induites par exemple par une hétérogénéité de composition) et les phénomènes de turbulence. Durham *et al.* (2001) s'intéressent aux relations liant la dissolution d'un échantillon de marbre confiné sous une pression hydrostatique de 0,2 MPa avec la topographie de la fissure, la chimie de la solution injectée et la vitesse du fluide. Ils montrent l'existence de deux évolutions opposées à deux échelles différentes. A petite échelle, la surface est partiellement lissée par la dissolution, aboutissant à une fermeture partielle de la fissure. Alors qu'à plus grande échelle, on observe la formation d'un canal selon la direction du flux, du fait d'une rétroaction positive de la dissolution et du flux. Néanmoins, la perméabilité diminue globalement car les phénomènes d'aplanissement prédominent.

Detwiler *et al.* (2003) étudient l'influence du nombre de Péclet sur la distribution spatiale de l'augmentation des ouvertures induites par dissolution au sein d'une fissure en verre, analogue à celles présentes dans une roche calcaire. Ils établissent que pour un nombre de Péclet initialement à 54, une dissolution hétérogène est à l'origine de la formation et de la croissance d'un canal de percolation préférentiel, alors que pour un nombre de Péclet de 216 la dissolution se produit plus uniformément dans la fissure, conduisant à une diminution de la variabilité de l'ouverture à courte distance et à une augmentation de la perméabilité significativement plus élevée. Lui *et al.* (2005) mettent aussi en évidence la formation d'un canal d'écoulement préférentiel (wormhole) à la suite de mécanismes de dissolution/précipitation sur les parois d'une fissure contenue dans une carotte de roche calcaire. Ce canal joue un rôle primordial dans l'écoulement au sein de cette fissure. Lui *et al.* ont développé un modèle qui décrit l'impact de la croissance d'un tel canal sur l'écoulement global. Ce modèle illustre que la croissance de ce canal, par dissolution préférentielle s'accompagne d'une concentration de l'écoulement dans ce dernier, à hauteur de 90 % du flux transmis à la fin de l'expérience.

Steefel et Lichtner (1998) établissent, via la modélisation d'un transport réactif dans une fissure au sein d'une roche poreuse, décrite de manière discrète, que le profil de concentrations en espèces dans la fissure peut être fortement affecté par la diffusion dans la matrice. Il faut donc se montrer prudent quant à la transcription directe des résultats présentés précédemment, pour une fissure dans une roche, au cas d'une fissure dans du verre.

Quelques études expérimentales ont été réalisées pour quantifier le couplage chimie transport dans une fissure au sein du verre, en termes d'évolution de grandeurs hydrologiques globales. Saripalli *et al.* (2005) démontrent qu'au cours de tests de corrosion en vapeur (200 °C) les propriétés hydrauliques de fissures réalisées à partir de deux ou quatre plaques de verres, sont fortement affectées : l'ouverture ainsi que la perméabilité augmentent fortement et d'autant plus que le verre est réactif. Les auteurs relient cette observation avec la précipitation de

phases secondaires. Ces phases forment localement un pont entre les deux parois de la fissure. En se développant, elles pousseraient les parois de la fissure, faiblement maintenues.

#### 1.3.4. Les études numériques

L'étude numérique du couplage entre le transport et les réactions chimiques dans une fissure fait l'objet de nombreux travaux. La description d'un ensemble de fissures, voire une fissure seule, par des approches continues nécessite la détermination d'un volume élémentaire représentatif (VER). Citons par exemple Steefel et Lasaga (1994) qui décrivent une fissure dans une roche poreuse par le biais d'un milieu continu équivalent en supposant que la matrice rocheuse ne joue aucun rôle dans l'écoulement du fluide du transport réactif. Les limites de ce type de représentation, liées principalement à la détermination d'un VER pour un milieu qui se révèle généralement fortement hétérogène, exigent une description explicite de la fissure. Les premiers travaux relatifs à cette approche sont ceux de Békri *et al.* (1995) et Mourzenko *et al.* (1995b). Békri *et al.* (1995) se sont intéressés à un mécanisme de dissolution de premier ordre dans une fissure plane et lisse contenant ou non une rainure transversale, ainsi qu'à des milieux poreux. Dans ce cadre, ils résolvent un système d'équation constitué :

- pour l'écoulement, de l'équation de Stokes, en considérant une condition d'adhérence aux parois de la fissure,
- pour le transport, de l'équation de advection-diffusion (sans introduction de terme source, la dissolution des parois étant traitée comme une condition limite) associée à une condition limite aux parois de la fissure concernant la concentration, ainsi que le déplacement des parois.

Mourzenko *et al.* (1995b) étudient, en utilisant le même schéma de calcul, un mécanisme de précipitation d'ordre 1 dans une fissure dont la surface est sinusoïdale ou alors définie par différents types de distribution des hauteurs entre les surfaces inférieure et supérieure par rapport à un plan arbitraire de référence (non corrélée, gaussienne ou self-affine).

Ces deux types d'études montrent que l'évolution de la paroi d'un solide est dépendante du produit du nombre de Péclet par le nombre de Damköhler ( $PeDa_2$  ou  $Da_1$ , voir paragraphe § 1.3.1). Quel que soit le type de surface, les conclusions générales suivantes ont pu être tirées :

- pour des petites valeurs de  $PeDa_2$ , le processus est limité par les réactions aux parois et s'avère pratiquement uniforme,
- pour de fortes valeurs de  $PeDa_2$ , le processus est déterminé par le mode de transport. Les résultats dépendent fortement du nombre de Péclet. Généralement, si la diffusion est dominante ( $Pe < 1$ ), les réactions (dissolution ou précipitation) ont lieu préférentiellement dans les parties les plus larges de l'espace poreux, où l'ouverture est la plus importante. Inversement, si la convection est dominante ( $Pe > 1$ ), les réactions sont surtout localisées le long du chemin de percolation préférentiel.

Békri *et al.* (1997) étendent cette approche à un cycle de précipitation et de dissolution sur une fissure dont la surface présente des propriétés self affines. Pour un régime limité par la réaction au niveau des parois ( $PeDa_2 = 0,1$ ), le processus cyclique est presque réversible ; néanmoins les cycles tendent à lisser la surface. Pour un régime déterminé par le mode de transport ( $PeDa_2 = 10$ ), la formation de larges cavités perturbe complètement les propriétés statistiques de la surface. Le processus est irréversible dès le premier cycle.

Dijk et Berkowitz (1998) étudient la précipitation et la dissolution de soluté réactif dans une fissure saturée en solution d'altération, sous l'effet d'un flux laminaire, en supposant une réaction de surface irréversible du premier ordre. Ils étudient plusieurs types de surfaces dont celles planes et sinusoïdales.

Le couple nombre de Damkhöler et nombre de Péclet,  $\{Da_1 ; Pe\}$ , est là encore jugé comme un bon indicateur pour définir des gammes de comportement concernant l'évolution de la surface (récapitulé en Tableau II - 1) :

- Pour des valeurs de  $Da_1$  faible et de  $Pe$  typique  $\{10^{-8} ; 1\}$  ainsi que pour des valeurs de  $Da_1$  typique et de  $Pe$  forte  $\{10^{-4} ; 10\}$ , les réactions (précipitation ou dissolution) sont uniformes. Ces deux types de couples présentent un fort rapport advection sur réaction,
- Pour des valeurs de  $Da_1$  typique et de  $Pe$  typique  $\{10^{-4} ; 1\}$ , les réactions sont non uniformes. En ce qui concerne la fissure lisse et plane, le colmatage ou la dissolution maximum est observé à l'entrée de la fissure,
- Pour des valeurs de  $Da_1$  fort et de  $Pe$  typique  $\{10 ; 1\}$  ainsi que pour des valeurs de  $Da_1$  typique et de  $Pe$  faible  $\{10^{-4} ; 10^{-3}\}$ , les réactions (précipitation ou dissolution) sont fortement non uniformes. Ces deux types de couples présentent un fort rapport réaction sur advection.

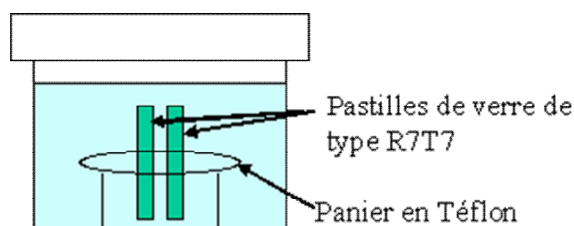
**Tableau II - 1 : type de réaction suivant les couples  $PeDa_1$  étudiés par Dijk et Berkowitz (1998).**

$Da_1 \backslash Pe$	faible	typique	Fort
faible	-	Uniforme	-
typique	Fortement non uniforme	Non uniforme	Uniforme
Fort	-	Fortement non uniforme	-

O'Brien *et al.* (2003) modélisent la dissolution d'une fissure de quartzite combinée à l'écoulement d'un fluide hydrothermal, en considérant une cinétique de dissolution d'ordre 1 et aucune possibilité de précipitation. Sur la base de ces hypothèses, ils montrent que pour une valeur du nombre de Péclet, où la diffusion est le mécanisme de transport prédominant, cette dernière conduit à une homogénéisation des gradients de concentration et favorise une dissolution homogène. Lorsque la vitesse du fluide augmente ( $Pe$  augmente), la dissolution devient préférentielle. Ces conclusions sont contraires aux observations expérimentales faites par Detwiler *et al.* (2003), probablement du fait des cinétiques de réaction simples introduites.

#### 1.4. Expériences sur le verre SON 68 préalables à la thèse

Les premières expérimentations exploratoires mises en place sur des fissures modèles de verre SON 68 datent de 2002 (Godon *et al.*, 2004). Ces dernières consistent en deux pastilles de verre SON 68 polies maintenues écartées à un espacement donné. En pratique, les pastilles sont fichées dans un panier en téflon, et l'écartement est assuré par des cales en Téflon. On introduit ensuite ce dispositif dans un réacteur statique. Le principe est décrit dans le schéma suivant (Figure II - 4).



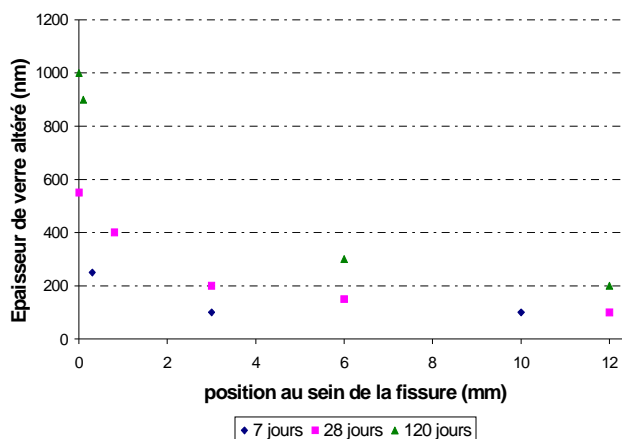
**Figure II - 4 : Schéma de principe d'expérience sur fissures modèles.**

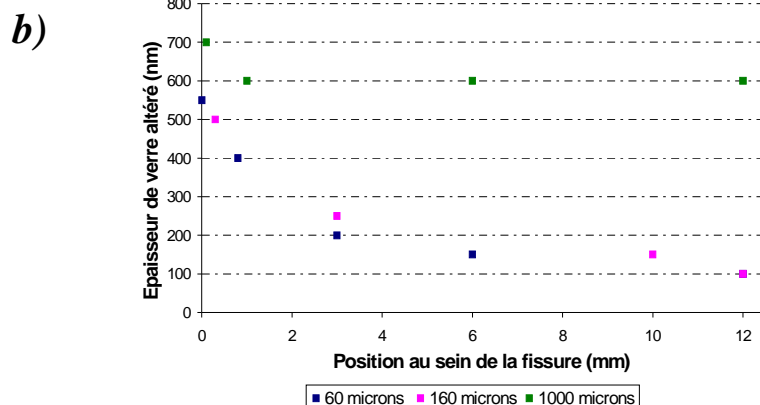
Des expériences de lixiviation en statique à 90°C et eau pure ont été effectuées sur une durée de 28 jours avec différentes valeurs d'écartement : 60, 160, 320, 500, 810 et 1000  $\mu\text{m}$ . En outre, des fissures modèles avec un écartement de 60  $\mu\text{m}$  ont aussi été altérées sur d'autres échéances : 7 et 120 jours. Les épaisseurs de pellicules d'altération, en fonction de la position dans la fissure, ont été mesurées, par l'intermédiaire d'observations au microscope électronique à balayage. A l'époque, il avait été considéré qu'une fissure modèle, même verticale, possédait une symétrie. Ainsi, seule une moitié de fissure modèle a été expertisée. Les résultats concernant les mesures d'épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle, par l'intermédiaire du microscope électronique à balayage (MEB) sont présentés dans le Tableau II - 2 et la Figure II – 5.

**Tableau II - 2 : épaisseur de verre altéré pour différentes expériences réalisées sur des fissures modèles en eau pure.**

Ouverture ( $\mu\text{m}$ )	60	60	60	160	320	500	810	1000
durée (jours)	7j	28j	120j	28j	28j	28j	28j	28j
Distance au sein de la fissure (mm)								
0	-	550	1000	-	-	-	800	-
0,1	-	-	900	-	-	-	-	700
0,3	250	-	-	500	-	-	500	-
0,8	-	400	-	-	-	-	-	-
1	-	-	-	-	500	-	-	600
3	100	200	-	250	300	450	400	-
6	-	150	300	-	300	400	300	600
10	100	-	-	150				-
12	-	100	200	100	300	300	200	600

a)





**Figure II - 5 : épaisseur de la pellicule d'altération suivant sa position dans la fissure modèle dans des expérimentations à différentes échéances pour une ouverture de 60  $\mu\text{m}$  (en dessus, *a*) à différentes ouvertures au bout de 28 jours (en dessous, *b*).**

Les Figures II - 5 montrent que pour un écartement d'1 mm, l'altération dans la fissure est légèrement inférieure à celle de la périphérie mais peu dépendante de la position dans la fissure, alors que pour de plus faibles écartements, l'altération est très sensible à la position au sein de la fissure. Ces observations illustrent l'influence prépondérante du transport sur l'altération. Pour des ouvertures importantes, cet effet s'amointrit du fait de l'homogénéisation des conditions chimiques locales.

Au sein d'une fissure lisse, l'écoulement est décrit par la loi cubique : le flux est proportionnel au cube de l'ouverture. Par ailleurs, une fissure rugueuse est correctement modélisée par deux plans parallèles et distants de l'ouverture moyenne de la fissure lorsque l'amplitude de la rugosité est faible devant l'ouverture locale. Dans ces systèmes, le transport est défini par l'équation d'advection-dispersion. Enfin, le couplage chimie transport dans une fissure est complexe et dépend de nombreux paramètres : le matériau, la topographie de surface, la solution d'altération et les conditions d'altération. Sa modélisation se révèle également assez limitée jusqu'à présent. Elle est souvent réduite à des systèmes chimiques simples. L'importance relative des différents processus physiques (diffusion, convection) et chimique est caractérisée par des nombres adimensionnels : le nombre de Reynolds, de Péclet, de Damkhöler.

## 2. Choix des conditions de mise en œuvre des expérimentations effectuées sur les fissures modèles

L'étude du couplage chimie transport dans une fissure de verre SON 68 est réalisée par le biais de fissures modèles telles que définies précédemment. Cette section présente les conditions d'expérimentations étudiées au cours de ce travail (écartement des fissures modèle, solutions d'altération et méthodes d'inertage des surfaces externes) ainsi que l'analyse pratiquée sur les prélèvements en solution.



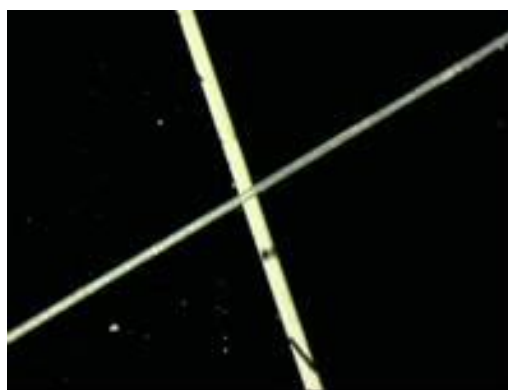
## 2.1. Les écartements

Les expérimentations réalisées précédemment dans le laboratoire (cf paragraphe § 1.4) montrent que l'ouverture de la fissure joue un rôle primordial dans le couplage chimie transport au sein d'une fissure. Il semble notamment qu'une fissure de 24 mm de longueur ayant une ouverture de 1 mm ne constitue plus un système fermé, l'altération y étant homogène. Dans le cadre d'une étude du couplage chimie/transport dans une fissure, il a été jugé préférable de s'intéresser à une gamme d'ouverture plus faible. La gamme visée est celle donnée dans le Tableau II – 3. Les pastilles de verre, utilisées pour constituer une fissure modèle, sont polies jusqu'au micron.

**Tableau II - 3 : ouverture de fissure modèle visée, type de cale utilisé (fil ou bande en téflon) et épaisseur de la cale. NP : mesure non possible.**

Ouverture visée (µm)	40	60	70	80	160	200	220	500	550
Origine de la cale	Fil Rhodia®	Bande découpée dans un filtre en Téflon®	Bande découpée dans un filtre en Téflon®	Fil Rhodia®	Bande découpée dans un filtre en Téflon®	Fil Rhodia®	Bande découpée dans un filtre en Téflon®	Fil Rhodia®	Bande découpée dans un filtre en Téflon®
Épaisseur de la cale (µm)	38	65	90	82	168	200	205	500	525
Erreur (µm)	1,6	3	5	1,6	5	1,6	5	1,6	10
Mesure à partir d'une image (µm)	NP	58	-	-	170	-	190	480	-
Erreur %	-	12	-	-	16	-	7	9	-
Ouverture retenue pour la suite du manuscrit (µm)	<b>40</b>	<b>60</b>	<b>90</b>	<b>80</b>	<b>170</b>	<b>200</b>	<b>205</b>	<b>500</b>	<b>520</b>

Les dimensions reportées en ligne 3 du tableau sont celles indiquées par le fournisseur (dans le cas des fils fournis par Rhodia) ou déterminées par le biais d'un micromètre digital de précision 2 µm. Celles de la cinquième ligne correspondent à des mesures effectuées sur des photographies représentant l'ouverture d'une fissure modèle avec un fil de 38 µm comme étalon (fil de Rhodia), par le biais d'un logiciel d'analyse d'image : Image J (disponible en opensource). Les images sont obtenues au microscope (voir Figure II – 6 pour un exemple).



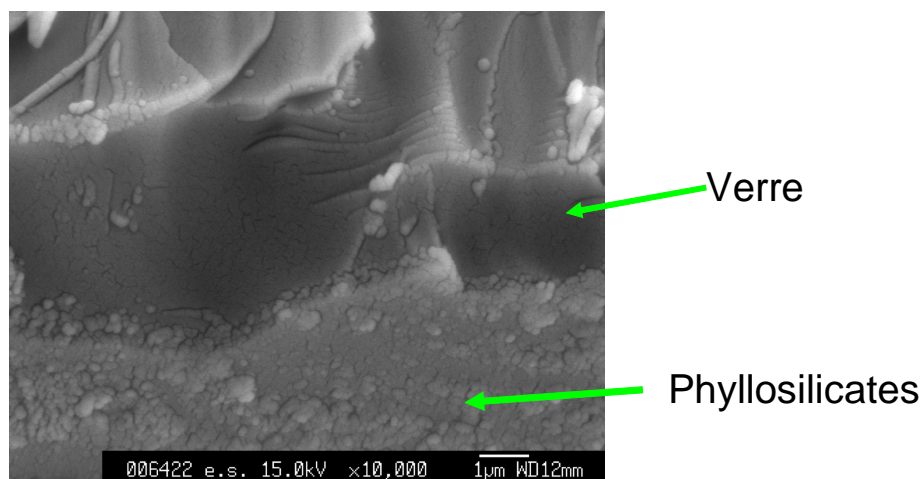
**Figure II - 6 : photographie prise au microscope de l'ouverture d'une fissure modèle, ayant pour écartement visé 60 µm, avec un fil de 38 µm comme référence.**

Le maintien d'un écartement constant en bas et en haut de la fissure modèle a aussi été vérifié, pour le cas d'une fissure modèle verticale possédant un écartement imposé à 60  $\mu\text{m}$ , en étudiant une photographie prise au microscope (en haut 58  $\mu\text{m} \pm 15\%$  et en bas 50  $\pm 20\%$ ). Un seuillage de l'image est parfois envisagé si le contraste n'est pas suffisant ou si les limites entre le verre et l'air sont très irrégulières.

L'amélioration de la précision de cette analyse est assujettie aux conditions d'acquisition de l'image (éclairage, différence de hauteur entre le fil et les deux pastilles constituant la fissure, contraste important entre la cale et les ouvertures de fissure). Ces dernières ont été fixées au mieux compte tenu des moyens à disposition.

## 2.2. Les conditions opératoires

Les premières expérimentations réalisées en eau pure ont établi la difficulté de caractériser des pellicules d'altération, dont l'épaisseur n'excède pas le micron après plusieurs mois d'expérimentation (voir Figure II -7 où la couche de phyllosilicates est bien visible – en bas de l'image - alors que la pellicule d'altération ne se distingue pas du verre).



**Figure II - 7 : image obtenue au microscope électronique à balayage (MEB) d'une partie de tranche d'une pastille de verre de type R7T7 altérée en eau pure pendant 2 mois à 90 °C et en eau initialement pure.**

Il a donc été décidé d'effectuer une gamme d'expérimentation dans des conditions plus agressives pour le verre, i.e. en solution basique, pour exacerber les phénomènes chimiques et donc les rétroactions entre ceux-ci et le transport du soluté. Gin *et al.* (2001c) puis Ribet *et al.* (2003) ont observé que le maintien d'un pH fortement basique entretenait une vitesse d'altération importante (un ordre de grandeur inférieur à la vitesse initiale mais de 3 ordres de grandeur supérieur à la vitesse résiduelle). Ce phénomène est effectif pour des pH supérieurs à 10,5. Nous avons choisi d'utiliser une solution de soude (NaOH) à 0,25 mol/l, afin de ne pas introduire d'éléments extérieurs au verre tels que le potassium. Cette solution impose à 90 °C un pH supérieur à 11.

Par ailleurs, on peut craindre que la contribution des surfaces externes de la fissure modèle en termes d'éléments relâchés masque celle des surfaces internes, moins altérées. Il est nécessaire d'inertiser ces surfaces pour étudier le couplage chimie/transport au sein de la fissure modèle par l'intermédiaire d'analyse en solution.

De nombreux tests sur différents types de dépôts ont été réalisés (voir Tableau II – 4).

**Tableau II - 4 : types de dépôts étudiés et informations concernant leur comportement en altération. Les abréviations suivantes Si mono, A et NA signifient respectivement silicium monocristallin, adhérent et non-adhérent. Les durées associées à NA et A correspondent respectivement aux échéances auxquelles la décohésion a été constatée et aux durées d'expérimentation.**

Type de matériau	Joint silicone	Résine époxy	Film Kapton	Film PTFE/silicone	HMDSO siloxane	SiC <sub>x</sub> :H	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> +H <sub>2</sub>
Origine	Rhodia	Buehler	3M	3M	IEM	IEM	IEM
Substrat	sans	sans	verre	pastille de téflon	Si mono	Si mono	Si mono
Solution d'altération	Eau pure	Eau pure	NaOH 3,8 10 <sup>-6</sup> mol/l	NaOH 3,58 10 <sup>-3</sup> mol/l (pH 9, 90°C)	NaOH 3,8 10 <sup>-5</sup> mol/l (pH 7, 90°C)	NaOH 3,8 10 <sup>-5</sup> mol/l (pH 7, 90°C)	NaOH 3,8 10 <sup>-5</sup> mol/l (pH 7, 90°C)
Tendance sur le pH	acide	acide	basique	acidification	acide	acide	-
Tenue du dépôt	-	-	Partiellement NA (131 jours)	A (123 jours)	NA (4 mois)	A (134 j)	NA (3 jours)

Des tests complémentaires d'altération en eau pure d'une pastille de verre sur laquelle est fixée un film combinant du téflon sur une base de silicone (Film PTFE/silicone de la Société 3M) montrent une décohésion partielle du dépôt ou l'apparition de cloques, au bout de 123 jours d'expérimentation. Le même type de test sur le dépôt SiC<sub>x</sub>:H mais dans une solution à pH 7 semble aussi indiquer une bonne adhérence du dépôt sur le verre. Néanmoins une légère couleur verte, généralement caractéristique de l'altération du verre, sous le dépôt près des bords est observable.

Le pH acide imposé à la solution initialement neutre (eau pure) par le joint en silicone est lié à la présence d'acide acétique dans sa formulation en tant que solvant. Il est facilement détectable par l'odeur caractéristique qui se dégage du joint lors du séchage. Un test effectué avec une faible quantité de silicone (7,25 g) introduite dans de l'eau pure (71 ml) montre que le silicone impose un pH acide (4,6) au bout de quelques heures d'altération. Un ajout de soude (50 µl de NaOH à 1N), pour imposer un pH proche de celui d'équilibre du verre (voisin de 9), suffit à maintenir un pH basique (supérieur à 8) pendant plusieurs jours. Le pH continue tout de même de diminuer mais très lentement. Il est alors possible de le contrôler par des ajouts de soude.

Il est à noter qu'aucun des dépôts présentés précédemment ne résiste à un séjour en solution basique. La majorité des expériences réalisées dans ce type de milieu a donc été effectué avec des fissures modèles dont les faces externes n'ont pas été inerté.

Le matériau le plus commode d'après cette étude, compte tenu de sa simplicité de mise en œuvre, sa disponibilité et sa bonne tenue en solution neutre, reste le joint en silicone.

### 2.3. Analyse en solution

Quelques résultats seront présentés sur la base d'analyses de solution effectuées sur des prélèvements. Nous indiquons ici les procédures suivies pour ces analyses.

### En milieu basique

La mesure du pH a été réalisée avec une électrode combinée en verre Orion ROSS présentant une incertitude sur la mesure de 0,01 unité de pH. La calibration du pH-mètre est effectuée avec deux solutions tampons (6,87-11,2) à 90 °C. Après prélèvement, la solution est acidifiée avec 30 µl de HNO<sub>3</sub> à 15 N pour un volume de 1 ml ou avec 60 µl pour un volume de 2 ml. L'échantillon est ensuite ultrafiltré par centrifugation dans une cellule à 4 kD.

### En milieu neutre à faiblement basique

La mesure du pH a été réalisée avec une électrode combinée en verre Orion ROSS. La calibration est réalisée avec deux solutions tampon (6,86-9,18) à 90°C.

Le prélèvement est ultrafiltré par centrifugation dans une cellule à 4 kD, puis acidifié avec le même volume d'acide nitrique à 0,5 N.

Les échantillons, ainsi préparés ont été analysés par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, voir Annexe A3 pour une description succincte de la technique). Ces analyses ICP-AES déterminent une concentration en éléments dissous avec une précision de 10 %. Cette concentration doit être corrigée du facteur de dilution. A partir de ces données, une perte de masse normalisée peut être définie. Cette valeur  $NL_i$  (g.m<sup>-2</sup>) pour un élément  $i$  est exprimée en fonction du rapport  $S/V$  (m<sup>-1</sup>), de sa fraction massique  $x_i$  dans le verre et de sa concentration massique  $C_i$  (g.m<sup>-3</sup>) en solution, selon l'équation suivante :

$$NL_i = \frac{C_i}{S/V \cdot x_i}$$

L'épaisseur équivalente  $e_i$  (m<sup>-1</sup>) de verre altéré, en fonction d'un élément  $i$ , peut ensuite être évaluée à partir des pertes de masses normalisées  $NL_i$  (g.m<sup>-2</sup>) et de la masse volumique du verre  $\rho$  (2,8.10<sup>6</sup> g.m<sup>-3</sup>) pour une géométrie ne présentant pas de variation de surface au cours du temps (plaque de verre infinie) :

$$e_i = \frac{NL_i}{\rho}$$

Compte tenu de la difficulté de déterminer le rapport  $S/V$  à considérer pour le calcul de la perte de masse induite par l'altération dans une fissure ou un réseau de fissures, les résultats seront souvent présentés en terme de masse de verre altéré pour un élément  $i$ , de fraction massique  $x_i$  dans le verre et de concentration massique  $C_i$  (g.m<sup>-3</sup>) dans la solution, selon l'équation suivante :

$$m_i = \frac{C_i \cdot V}{x_i} = NL_i \cdot S$$

### 3. Etude expérimentale des mécanismes de transport dans une fissure modèle suivant sa configuration (horizontale/verticale) : utilisation d'une solution fortement basique

Les expérimentations en milieu fortement basique sont caractérisées par la formation d'une pellicule d'altération importante, liée à une forte altération de la matrice initiale, et de zéolithes.

#### 3.1. Observations générales de ce type d'expérimentation

Gin *et al.* (2001c) et Ribet *et al.* (2003) ont montré que l'altération du verre R7T7 à des pH basiques (supérieurs à 10,5) à 90 °C concourrait à la mise en place de conditions favorables à la précipitation de zéolithes. Ce processus s'accompagne d'une forte reprise d'altération. Les Figures II – 8 présentent l'état d'une expérimentation après l'altération d'une fissure modèle en milieu basique à 90 °C (Figure II - 8 a) et une fissure modèle après plusieurs semaines de lixiviation à 90 °C (Figure II – 8 b).

La pellicule externe se formant au cours des expérimentations de lixiviation en milieu basique s'écaille lors du séchage, puis se détache en petits morceaux (Figure II – 8 b).

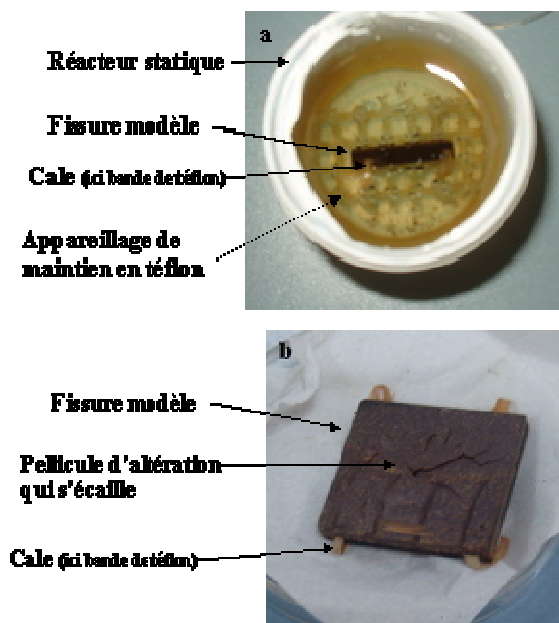
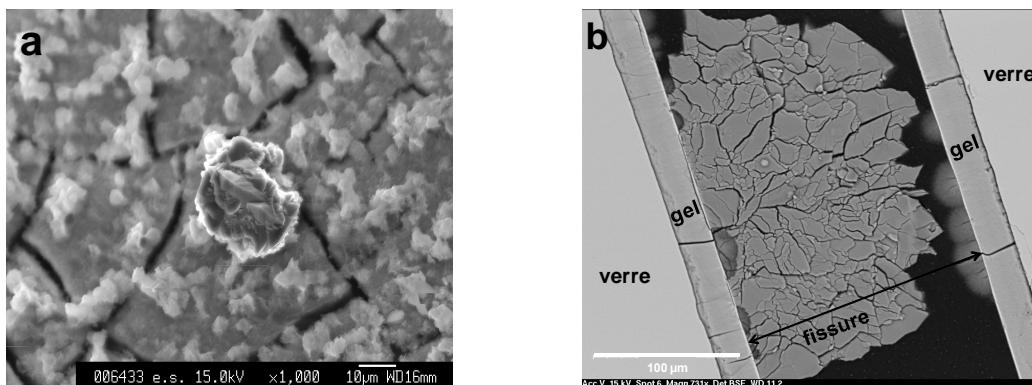


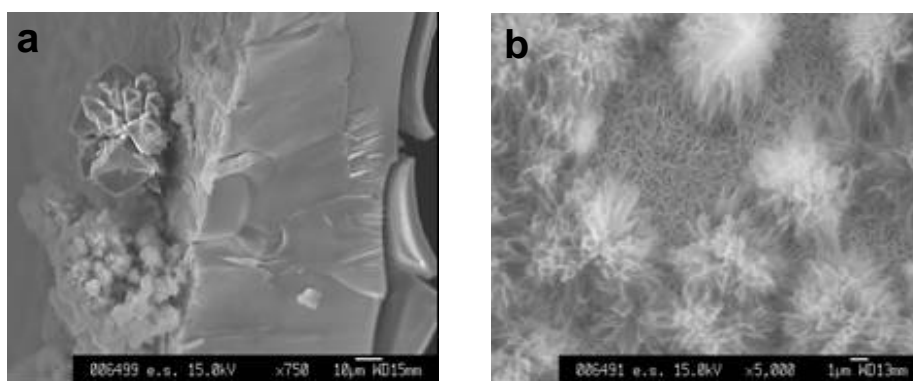
Figure II - 8 : vue de dessus d'une expérience à 90 °C sur une fissure modèle verticale (en dessus, a) et fissure modèle après altération en milieu basique (en dessous, b).

L'observation d'une petite quantité de pellicule d'altération formée à l'extérieur de la fissure au microscope électronique à balayage montre la présence de précipités de quelques dizaines de microns (voir Figure II – 9a). Les mêmes phénomènes ont été constatés au sein des fissures modèles (Figure II – 9b).



**Figure II - 9 : observation de précipités à l'extérieur d'une fissure modèle altérée dans une solution de NaOH à 0,31 mol/l pendant 2 mois à 90 °C (à gauche, a) en électrons secondaires et à l'intérieur d'une fissure altérée dans une solution de NaOH à 0,25 mol/l pendant 119 jours à 90 °C (à droite, b).**

Dans l'ensemble des expérimentations réalisées, il est apparu que les précipités évoluaient en taille au cours du temps, jusqu'à remplir ponctuellement l'écartement de la fissure. Notons également l'existence d'autres phases cristallisées sous forme d'« oursin » (cf Figure II – 9b et Figure II - 10). Par ailleurs ces observations mettent également en évidence la formation d'une couche recouvrant la pellicule d'altération, certainement des phyllosilicates. Ce type de phases a déjà été observé dans des milieux à pH fortement basique par Ribet *et al.* ( 2003).



**Figure II - 10 : observation de différentes phases cristallisées formées dans une solution de NaOH à 0,31 mol/l à l'extérieur d'une fissure altérée pendant 4 mois à 90 °C (à gauche, a) et à l'intérieur d'une fissure altérée pendant 2 mois (à droite, b).**

La caractérisation complète de ce type de système nécessite la mise en place d'analyses spécifiques des phases cristallines (détermination de leur nature et de leur composition) et également de la phase amorphe ou pellicule d'altération (détermination de la composition).

### 3.1.1. Les précipités

Les études de Ribet *et al.* (2003) ont montré qu'en présence d'une solution de soude à 0,25 mol/l à 90 °C, les zéolithes précipitaient sous forme d'analcime. Ces études ont été réalisées sur des poudres de verre SON 68. Le rapport S/V (surface de verre sur volume de solution) a été fixé à 60 cm<sup>-1</sup>. Dans ces conditions, des précipités sont observés au bout de 10 jours.

Les observations faites sur des fissures modèles altérées en milieu basique à 90 °C présentent un système complexe constitué de différents types de précipités. La Figure II - 11 illustre via une image obtenue par MEB l'ensemble des phases observées au sein des fissures modèles altérées en milieu basique, ainsi qu'un spectre qualitatif en EDX de chacune de ces phases.

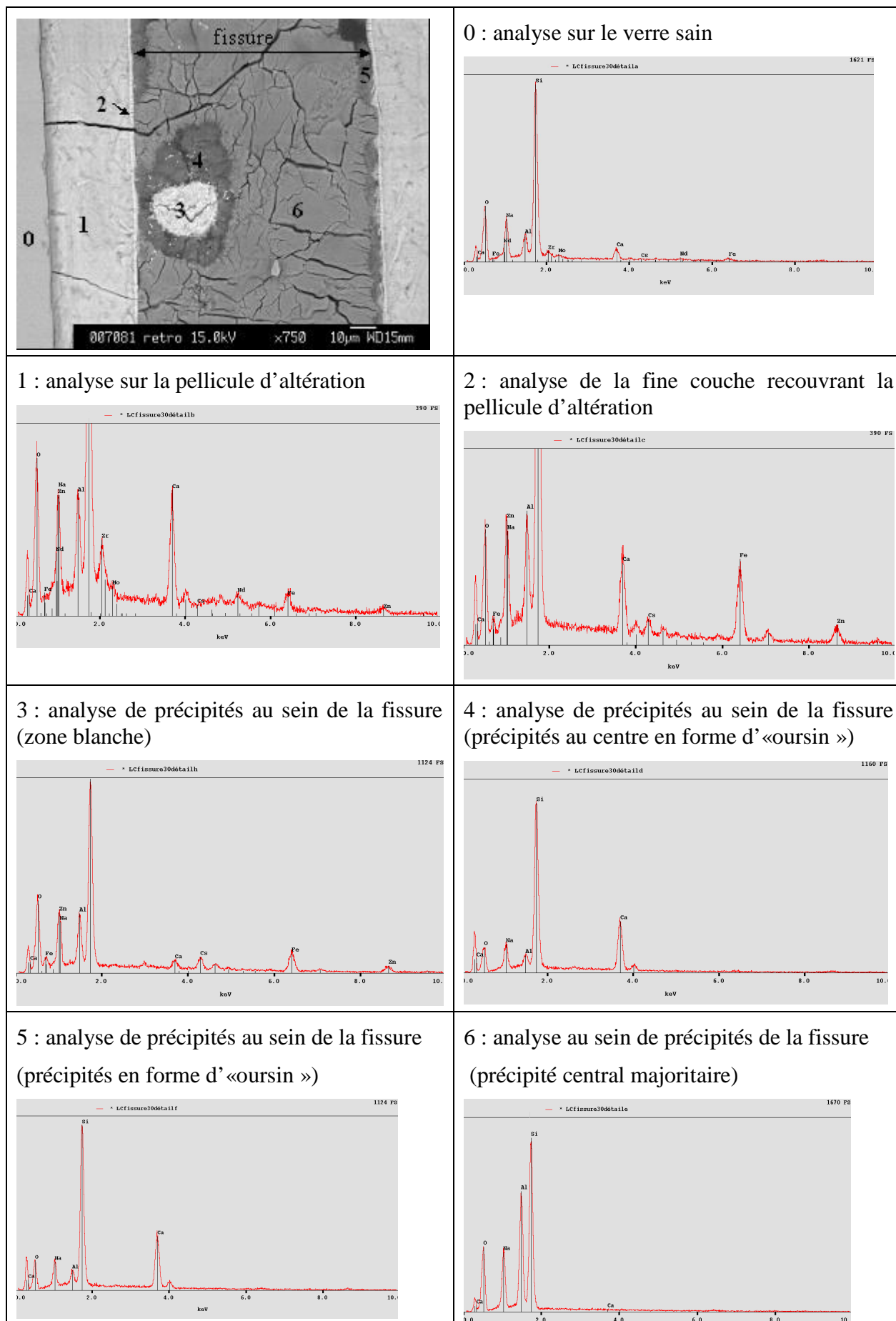
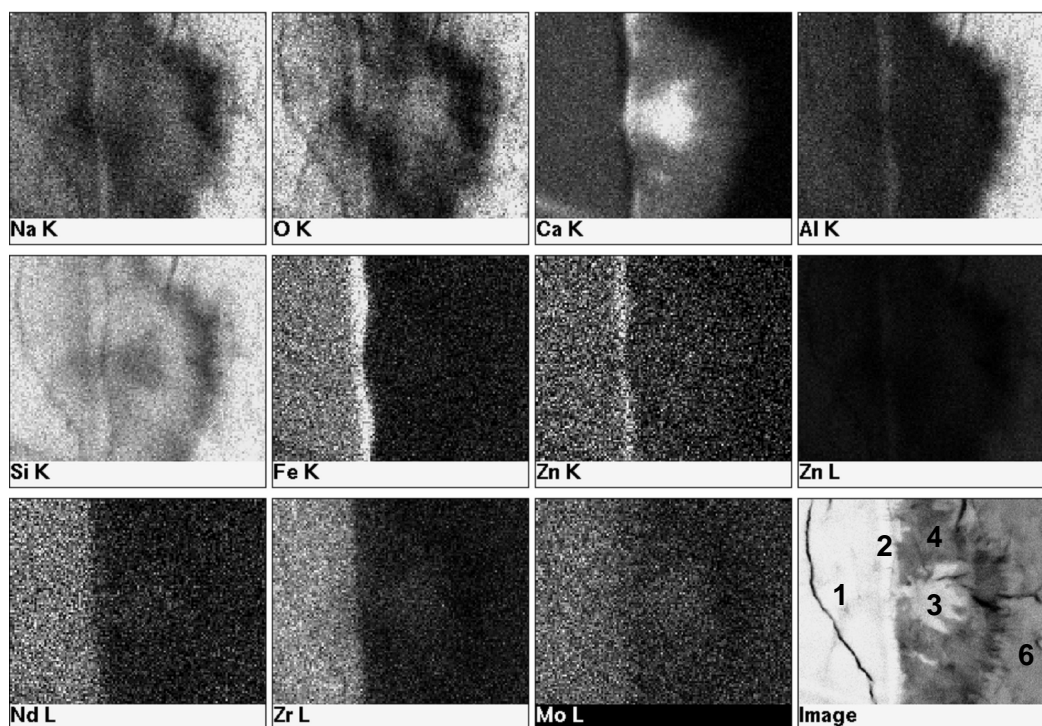


Figure II - 11 : analyse qualitative des différentes phases dans une fissure.

Les analyses qualitatives présentées ci-dessus montrent que :

- la fine couche se développant sur la pellicule d'altération (point d'analyse 2) semble enrichie en fer, en zinc et en césium, par rapport à la pellicule d'altération. Notons l'absence de zirconium et de néodyme dans cette phase, éléments contenus dans la pellicule d'altération. Ces observations confirment l'idée d'une couche de phyllosilicates (Chave, 2008),
- le précipité majoritaire (point d'analyse 6), remplissant l'ouverture de la fissure, est constitué uniquement de silicium, sodium et aluminium. Ce type de précipités est largement observé dans les expérimentations et correspond à des zéolithes,
- les précipités en forme d'« oursin » (point d'analyse 4 et 5) sont constitués des mêmes éléments que le précipité majoritaire (décrit précédemment) avec du calcium en plus,
- la zone blanche (point d'analyse 3), rarement observée, est constituée des mêmes éléments que les précipités en forme d'«oursin» avec en supplément du zinc, du fer et du césium.

La cartographie qui suit a été réalisée au niveau d'une zone présentant le maximum des phases déterminées précédemment : la pellicule d'altération (répertoriée par le numéro 1), la fine couche de phyllosilicates se développant sur cette dernière (répertoriée par le numéro 2), un précipité en forme d'«oursin» (répertorié par le numéro 3 pour le coeur et en 4 pour la périphérie) et un précipité de type zéolithes (répertorié par le numéro 6).



**Figure II - 12 : cartographie d'une zone présentant la pellicule d'altération (1), la fine couche de phyllosilicates recouvrant cette dernière (2), des précipités en forme d'«oursin» (3 pour la périphérie et 4 pour le cœur) et un précipité potentiellement de type zéolithique (5).**

Cette analyse confirme et complète les remarques précédentes :

- en ce qui concerne la fine couche se développant sur la pellicule d'altération, elle est fortement enrichie en fer, en zinc et dans une moindre mesure en aluminium et en calcium,



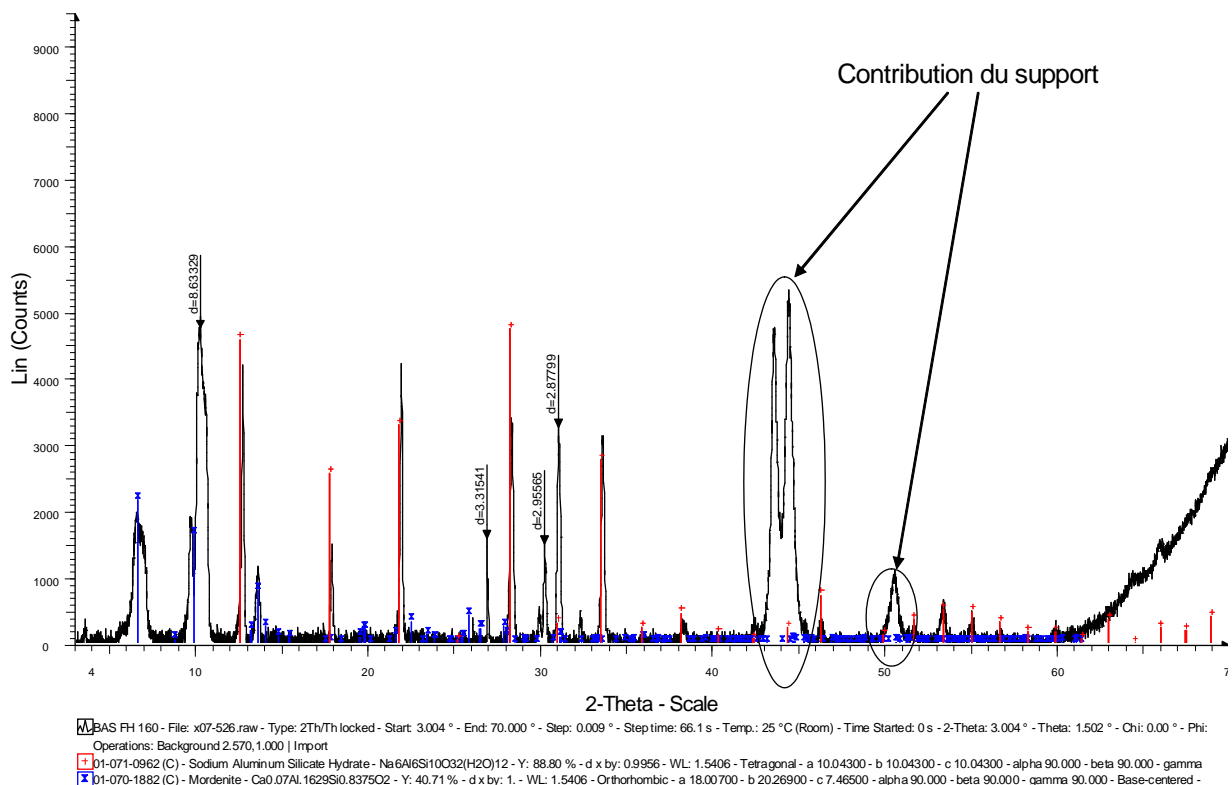
- en ce qui concerne le précipité en forme d'oursin, il est fortement enrichi en calcium et plus particulièrement en son centre. En général, aucune distinction ne s'observe entre le cœur et la périphérie. De plus, il est exempt d'aluminium,
- l'aluminium et le sodium se concentrent principalement dans le précipité de type zéolithique.

La première approche adoptée pour déterminer la nature des phases cristallisées précipitant a été d'analyser la pellicule d'altération externe s'écaillant à la fin des expérimentations par diffraction des rayons X (DRX)(voir Annexe A4). Mais, la quantité de phases amorphes par rapport aux phases cristallisées est trop importante pour permettre une étude de ces dernières.

Une autre méthode réside dans l'analyse des précipités contenus dans la solution d'altération. Cette dernière a été filtrée juste après l'arrêt des expérimentations. Le filtre recouvert des précipités est ensuite caractérisé par DRX. La procédure d'inversion sur lame de verre, utilisé par Chave (2008) pour l'étude de phyllosilicates, n'a pu être appliqué du fait de la faible quantité de précipités. Le diagramme de DRX présente la trace du filtre.

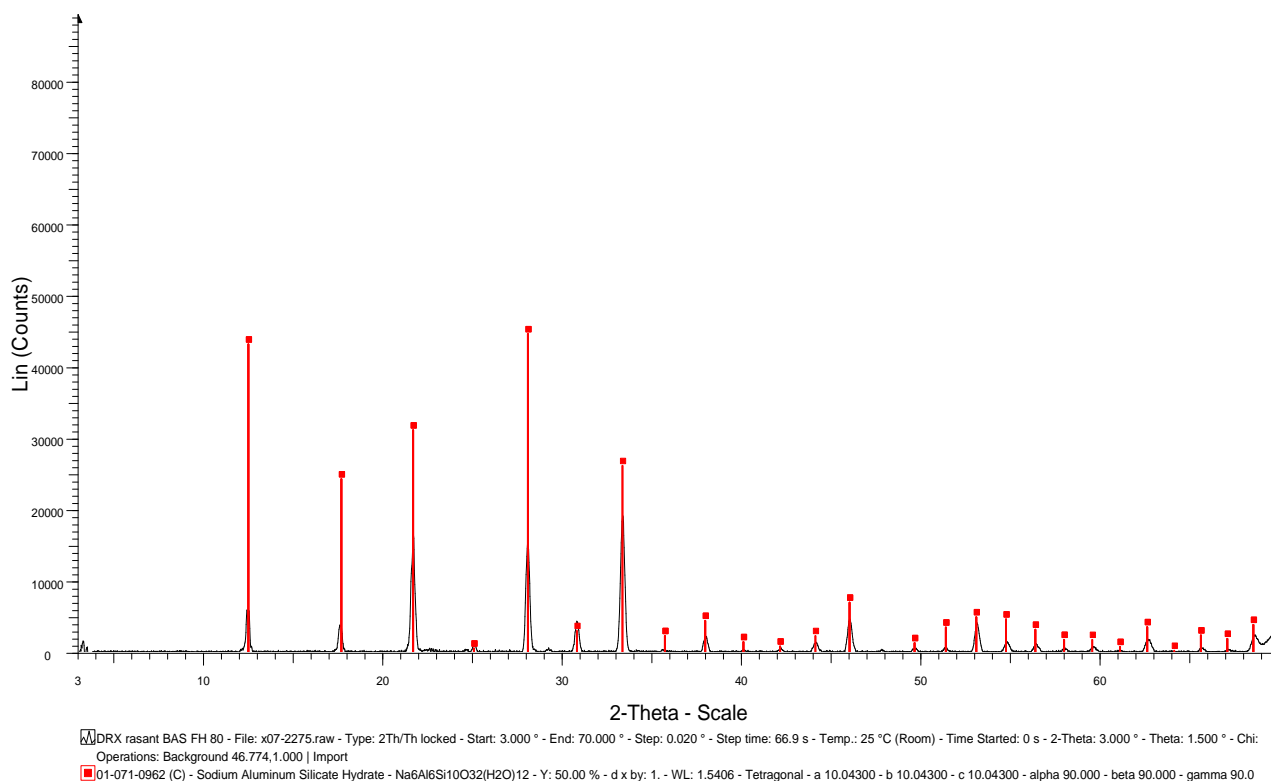
Les études des échantillons en DRX mettent en évidence la présence (Figure II -13) :

- en général : de zéolithes de type silicate d'aluminium et de sodium hydraté :  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ . Ce type de structure est très proche d'une analcime donné par  $\text{Na}_{16}(\text{Al}_6\text{Si}_{32}\text{O}_{96})'(\text{H}_2\text{O})_{16}$  (Armbruster et Gunter, 2001).
- dans certains cas, de mordenite de structure  $\text{Ca}_{0,07}\text{Al}_{0,1629}\text{Si}_{0,8375}\text{O}_2$ .



**Figure II - 13 : diagramme de DRX des précipités formés en solution dans une expérimentation réalisée en milieu basique avec une fissure modèle verticale de 160 µm d'ouverture pendant 73 jours.**

L'étude des échantillons en DRX rasante a permis de s'affranchir de la contribution du support et de confirmer la nature des précipités observés en général (Figure II - 14).



**Figure II - 14 : diagramme de DRX des précipités formés en solution dans une expérimentation réalisées en milieu basique avec une fissure modèle verticale de 800  $\mu\text{m}$  d'ouverture pendant 127 jours.**

Les tentatives d'analyses de ces mêmes précipités au sein de la fissure et à l'extérieur de la fissure par micro Diffraction des Rayons X n'ont pas été concluantes, à cause des faibles dimensions des précipités (la taille du faisceau en  $\mu\text{DRX}$  est de l'ordre de  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ ).

### 3.1.2. Composition de la pellicule d'altération

La composition de la pellicule d'altération a été étudiée grâce à deux techniques d'analyses : dissolution de la pellicule d'altération puis détermination de la composition par ICP-AES (étude en solution) et microsonde (étude du solide).

#### 3.1.2.1. Etude en solution

Une quantité d'environ 1 gramme de la pellicule d'altération externe, obtenue au bout de 4 mois d'altération d'une fissure modèle verticale ( $24 \times 24 \times 2 \text{ mm}^3$ ) dans 70 ml de solution de NaOH à 0,31 mol/l, a été dissoute pour une analyse en solution. Cette procédure nécessite trois dissolutions différentes : une attaque fluo-nitrique et deux fusions alcalines.

La préparation a ensuite été analysée par ICP-AES, ce qui donne les résultats suivants :

**Tableau II - 5 : résultats de l'analyse de la pellicule d'altération externe formée en milieu basique.**

	pellicule d'altération	verre	facteur de rétention
éléments	% massique	% massique	% $m_{\text{pellicule d'altération}} / \% m_{\text{verre}}$
Si	13,50	21,43	0,63
B	0,05	4,39	0,01
Al	1,34	2,65	0,51
Na	5,30	7,58	0,70
Li	0,16	0,92	0,17
Ca	5,55	2,91	1,91
Zr	4,00	2,04	1,96
Fe	3,98	2,12	1,88
Mo	0,20	1,19	0,17
Ni	0,68	0,34	2,01
Cr	0,48	0,36	1,32
Zn	3,42	2,03	1,68
Cs	0,20	1,06	0,19

Le bilan de matière est incomplet, 64 % des éléments sont analysés (en considérant les oxydes). La composition du verre sain (donnée dans la troisième colonne) est la composition de référence du verre SON 68. A partir de la comparaison entre la composition de la pellicule d'altération et celle du verre sain, il apparaît que le silicium est l'élément majoritaire constituant la pellicule d'altération, bien qu'il soit moins bien retenu que lorsque la pellicule d'altération se forme en milieu neutre ou faiblement basique, i.e.  $\text{pH} \approx 9$  (facteur de rétention d'environ 0,8). Le bore et le lithium sont faiblement retenus. La valeur élevée de sodium est à relier :

- à la présence de précipités dans l'échantillon analysé. Les précipités s'étant formés sur la pellicule d'altération, il n'a pas été possible de les séparer de cette dernière,
- à la formation probable d'une couche de sodium, constituant principal de la solution d'altération, sur la surface de l'échantillon lors du séchage après expérimentation de ce dernier.

Ces observations sont cohérentes avec les études précédentes de Gin *et al.* (2001c) et Ribet *et al.* (2003).

### 3.1.2.2. Etude du solide

La pellicule a également été étudiée par le biais d'une microsonde électronique SX100 couplée avec un détecteur WDS (Brackx, 2007). Cette expertise a été réalisée sur une section polie d'une fissure modèle de 60  $\mu\text{m}$  d'ouverture, lixiviée dans une solution de 0,25 mol/l de NaOH pendant 84 jours. Le verre sain a également été analysé sur le même échantillon. Les conditions d'analyse ont été optimisées pour minimiser la migration du sodium sous le faisceau (pour le verre sain : haute tension ou HT = 12 kV, intensité ou I = 10 nA, rayon du faisceau ou  $r$  = 45  $\mu\text{m}$ , pour la pellicule d'altération : HT = 12 kV, I = 10 nA,  $r$  = 30  $\mu\text{m}$ ). Les dimensions de la pellicule d'altération ont empêché une plus grande défocalisation du faisceau, favorable à une faible diffusion du sodium (moins d'énergie fournie par unité de surface analysée). Contrairement au verre sain où la migration ne s'observe pas sur le temps d'analyse, ce phénomène est à l'origine d'une perte de 30 % du signal dans la pellicule d'altération. Les valeurs du sodium et du calcium, qui présentent des tendances inverses, sont corrigées en considérant la diffusion du sodium via l'expression suivante :

$S_n = S_0 \times e^{-0,00810168 \times t_n}$  où  $S_n$  est la valeur en signal de Na  $K\alpha$  à l'instant  $t_n$  avec n [50-45s] et  $S_0$  est la valeur en signal de Na  $K\alpha$  à l'instant initial.

Les compositions en oxydes d'éléments du verre sain et de la pellicule d'altération déterminée par microsonde sont décrites dans le Tableau II – 6. Les valeurs présentées sont une moyenne de 10 acquisitions pour le verre sain et de 5 acquisitions pour la pellicule d'altération. Elles sont associées à la composition de référence du verre SON 68.

**Tableau II - 6 : pourcentage massique d'oxydes contenus dans le verre SON 68 (composition de référence et analysée à la microsonde) et de la pellicule d'altération obtenue en milieu basique (par microsonde). LD = limite de détection.**

oxyde	valeur théorique (%)	valeur verre sain WDS (%)	valeur pellicule d'altération WDS (%)
SiO <sub>2</sub>	45,85	45,85 (± 0,39)	25,86 (± 0,36)
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,14	11,86 (± 0,26)	0,89 (± 0,17)
Na <sub>2</sub> O	10,22	12,89 (± 0,22)	4,02 (± 0,19)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5,56 (± 0,11)	3,04 (± 0,09)
CaO	4,07	4,19 (± 0,13)	6,19(± 0,26)
Li <sub>2</sub> O	1,99	non mesurable	non mesurable
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,03	3,04 (± 0,34)	2,77 (± 0,18)
NiO	0,43	inférieure LD	inférieure LD
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,53	inférieure LD	inférieure LD
ZnO	2,53	1,7 (± 0,78)	2,96 (± 0,71)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,29	inférieure LD	inférieure LD
SrO	0,35	inférieure LD	inférieure LD
ZrO <sub>2</sub>	2,75	4,29 (± 0,38)	6,61 (± 0,83)
MoO <sub>3</sub>	1,78	1,82 (± 0,26)	inférieur LD
MnO <sub>2</sub>	0,39	inférieure LD	inférieure LD
Cs <sub>2</sub> O	1,12	1,61 (± 0,23)	inférieure LD
BaO	0,62	0,58 (± 0,15)	0,94 (± 0,11)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	inférieure LD	0,33 (± 0,05)
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,93	0,98 (± 0,16)	1,04 (± 0,16)
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,97	0,96 (± 0,14)	2,17(± 0,20)
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,04	1,87 (± 0,22)	3,41 (± 0,35)
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46	Inférieure LD	Inférieure LD
Ag <sub>2</sub> O	0,03	Inférieure LD	Inférieure LD
CdO	0,03	Inférieure LD	Inférieure LD
SnO <sub>2</sub>	0,02	Inférieure LD	Inférieure LD
TeO <sub>2</sub>	0,23	inférieure LD	Inférieure LD
Total	100	97,6	62,49

Le lithium n'a pas pu être mesuré du fait de la très faible intensité de sa raie d'émission caractéristique d'énergie. L'appareillage utilisé ne disposait de cristaux spécifiques permettant son analyse.

Le bilan de matière pour l'analyse du verre sain réalisée par microsonde montre que la somme des pourcentages massiques des éléments détectés atteint 97,6 %. L'absence du lithium et des éléments annoncés en traces dans le bilan explique l'inexactitude de 2,4 %. De plus, il existe une très bonne correspondance entre les pourcentages massiques de référence du verre SON 68 et ceux déterminés par microsonde, quand les éléments sont présents en quantité détectable. Les seules exceptions sont le bore et le sodium détectés respectivement en plus faible et plus forte teneur que celles déclarées en référence. Le pourcentage massique donné pour le zinc est peu significatif compte tenu de l'erreur associée (approximativement 46 %).

Le bilan de matière réalisée sur la pellicule d'altération par le biais de cette technique est également incomplet (62,4 % des éléments sont déterminés). Ce résultat est attribué principalement à la présence d'éléments non analysés, à savoir de l'eau ou des groupements hydroxyles. La présence d'eau est clairement mise en évidence par l'évolution de la masse de la pellicule d'altération au cours du temps. Le silicium constitue l'élément majoritaire de la pellicule d'altération.

Le Tableau II – 7 présente les résultats obtenus par microsonde sur le verre sain et sur la pellicule d'altération en terme d'éléments, en pourcentage massique. Le facteur de rétention déterminé comme le pourcentage massique de l'élément présent dans la pellicule d'altération par rapport à celui dans le verre sain est également calculé.

**Tableau II - 7 : pourcentage massique d'éléments contenus dans le verre sain et de la pellicule d'altération formée en milieu basique, obtenu par microsonde.**

éléments	verre sain (% en masse)	Incertitude à 3 sigma	pellicule d'altération (% en masse)	Incertitude à 3 sigma	facteur de rétention
Si	21,43	0,48	12,08	0,76	0,56
Na	9,56	0,54	2,98	0,38	0,31
B	3,69	0,42	0,24	0,12	0,07
Zr	3,18	1,22	4,88	2,17	1,54
Ca	3,00	0,29	4,27	0,48	1,43
Al	2,94	0,18	1,60	0,17	0,54
Fe	2,13	0,97	1,78	0,92	0,84
La	0,838	0,00	0,84	0,00	1,00
Ce	0,82	0,42	1,81	0,68	2,21
Nd	0,71	0,84	2,92	1,18	4,14
Ba	0,52	0,36	0,83	0,52	1,60
O	43,54	0,00	22,60	-	0,52

Le Tableau II – 6 montre que le silicium et l'aluminium sont retenus à environ 50%, valeurs comparables à celles obtenues par l'étude en solution. Par contre, le sodium présente un facteur de rétention bien plus faible (de 0,31 au lieu de 0,7). Cette analyse est exempte des biais décrits au paragraphe § 3.1.2.1. Compte tenu de la stœchiométrie des zéolithes, la comparaison entre les résultats issus de cette analyse et de l'analyse en solution soutient la deuxième hypothèse quant au fort facteur de rétention du sodium, i.e. dépôt de sodium sur la pellicule d'altération lors du séchage.

Un fort enrichissement en calcium et en zirconium est attesté par cette analyse, à l'instar de l'analyse en solution. Ces éléments sont connus pour être des composants fondamentaux de la structure du gel (Chave, 2008 ; Arab *et al.*, 2008). Les lanthanides (La, Nd et Ce) affichent également un facteur de rétention élevé dans la pellicule d'altération.

Mais cette analyse du solide ne permet pas de mettre en évidence l'enrichissement en métaux de transition (Fe, Cr, Ni, Zn), révélé par l'analyse de solution, qui possède des seuils de détection plus faibles. Cette concentration en métaux de transition est caractéristique de la présence de phyllosilicates sur la pellicule d'altération.

Le dosage de l'eau par la méthode dite de « Karl Fischer » sur un échantillon de la pellicule d'altération indique un pourcentage d'eau libre de 12,85 %. Ne possédant plus assez de pellicule d'altération de l'expérience étudiée précédemment, cette analyse a été réalisée sur la pellicule d'altération obtenue dans les mêmes conditions mais à une échéance plus courte (2 mois au lieu de 4 mois). Elle indique que l'eau libre présente en quantité significative dans la pellicule d'altération est un des facteurs prépondérants expliquant le bilan incomplet des analyses de la pellicule d'altération. Par ailleurs, bien que non quantifiée, l'eau liée ainsi que les groupements hydroxyles pourraient également jouer un rôle non négligeable dans le bilan de matière.

L'altération en milieu basique est caractérisée par la formation de nombreux précipités, dont des zéolithes et des phyllosilicates.

La pellicule d'altération, formée dans ces conditions, est composée principalement de silicium et est enrichie principalement en calcium et en aluminium.

Ces études ont pour objectif de renseigner sur les systèmes générés en milieu basique et ainsi permettre l'interprétation des expérimentations réalisées sur une fissure modèle dans ces conditions d'altération (pH >11). Deux types de configuration sont envisagées en ce qui concerne les fissures modèles : horizontale ou verticale.

### 3.2. Fissure modèle horizontale de 24 mm de longueur

Les expérimentations sont réalisées à 90 °C sur différentes ouvertures de fissure modèle et des durées variables. Une partie des résultats expérimentaux est issue d'une collaboration avec Alexandre Iannocari (Iannocari, 2006).

#### 3.2.1. Paramètres d'expérimentation balayés pour une fissure horizontale

Les Tableaux II – 8 et II – 9 donnent l'ensemble des paramètres étudiés pour ce type de configuration, i.e. horizontale. Les fissures sont construites à partir de pastilles parallélépipédiques, d'épaisseur variable entre 2 et 3 mm et de mêmes longueur et largeur.

**Tableau II - 8 : expérimentation sur fissures modèles d'ouverture 60 µm maintenues horizontalement.**

Ouverture (µm)	60	60	60	60	60	60	60	60
Longueur (mm)	23,09	23,9	23,8	23,6	24	23,77	23,88	23,25
Durée (jours)	4	15	21	28	54	75	94	140
Solution de NaOH (mol/l) à 2%	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Volume de solution (ml)	70,04	81,93	83,25	70,06	74,31	70,04	70,04	70,04

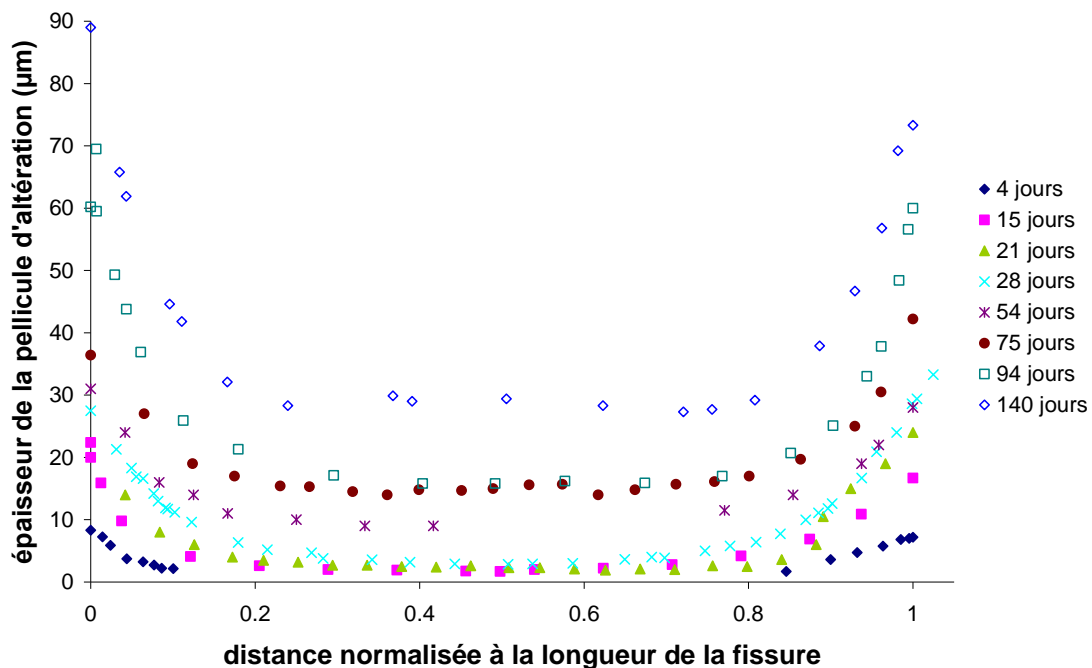
**Tableau II - 9 : expérimentation sur fissures modèles maintenues horizontalement pour différentes ouvertures.**

Ouverture (μm)	40	80	90	170	205	205	500	520	520
Longueur (mm)	23,46	23,16	24,28	24,1	23,5	23,16	23,79	23,9	24,29
Durée (jours)	28	66	127	73	62	92	61	63	92
Solution de NaOH (mol/l) à 2%	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Volume de solution (ml)	70,01	70	69,56	70,01	64,8	70	70,08	66,34	74,3

La première gamme d'expérimentation a rendu possible l'étude de l'évolution du couplage chimie transport dans une fissure modèle au cours du temps. La deuxième gamme s'intéresse à ce même couplage pour différentes ouvertures.

### 3.2.2. Etude de l'évolution des cinétiques d'altération au sein d'une fissure modèle horizontale au cours du temps

L'épaisseur de la pellicule d'altération au sein des fissures modèles est déterminée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. L'ensemble des résultats est présenté en Figure II – 15.



**Figure II - 15 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle horizontale à différentes échéances.**

Chaque courbe de la Figure II - 15 correspond à une expérience présentant les mêmes conditions d'altération (90 °C et 0,25 mol/l de NaOH) et la même configuration (horizontale) mais sur différentes échéances. La longueur des fissures modèles s'échelonne entre 23,09 et 24 mm, ce qui correspond à une longueur moyenne de  $23,63 \pm 0,35$  mm. Afin de s'affranchir de la différence de longueur entre toutes les expérimentations, les résultats sont donnés en fonction de la distance au sein de la fissure normalisée à sa longueur totale.

La Figure II –15 montre que l'épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle diminue du bord vers le centre. Elle varie, au sein de la fissure, d'un facteur 2 à 3.

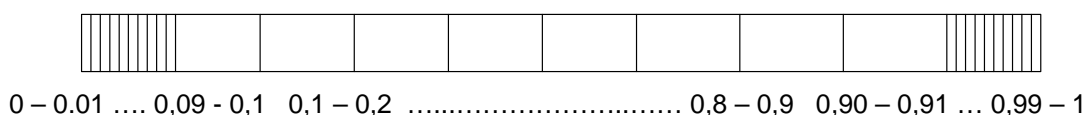
Cette observation s'explique par la diminution de la cinétique d'altération au sein de la fissure où le pH diminue alors que la concentration d'éléments augmente, du fait du confinement de la solution. Par ailleurs, le profil d'épaisseur dans la fissure modèle est approximativement symétrique, ce qui indique que le mécanisme de transport prédominant dans cette configuration est la diffusion.

En complément de ces expérimentations, l'étude de deux fissures modèles horizontales d'ouverture 60  $\mu\text{m}$  altérées dans 76,11 ml de NaOH à 0,25 mol/l pendant 119 jours et placées à différentes hauteurs dans le réacteur statique montre un effet négligeable de la position au sein du réacteur, i.e. proche du fond ou du sommet (voir Annexe B1).

#### Détermination des cinétiques d'altération

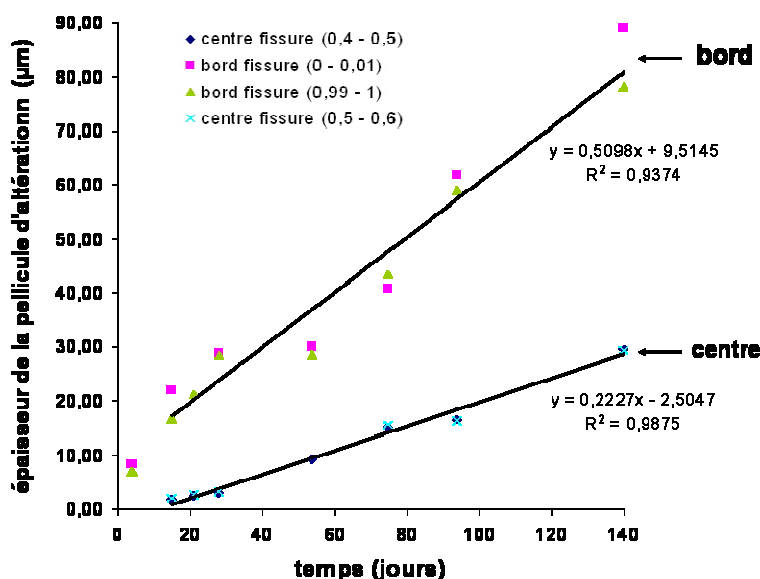
Une fissure modèle peut être partagée en plusieurs zones, plus petites vers le bord qu'au centre de la fissure modèle, selon les gammes suivantes en distance normalisée (par la longueur totale) sur la longueur totale de la fissure (voir Figure II – 16) :

- vers l'extérieur : 0 – 0,01 ; 0,01 – 0,02 ; 0,02 – 0,03 ; 0,04 – 0,05 ; 0,05 – 0,06 ; 0,07 – 0,08 ; 0,09 – 0,1,
- à l'intérieur : 0,1 – 0,2 ; 0,2 – 0,3 ; 0,3 – 0,4 ; 0,4 – 0,5 ; 0,6 – 0,7 ; 0,8 – 0,9,
- vers l'extérieur : 0,9 – 0,91 ; 0,91 – 0,92 ; 0,92 – 0,93 ; 0,94 – 0,95 ; 0,95 – 0,96 ; 0,97 – 0,98 ; 0,99 – 0,1.



**Figure II - 16 : découpage en gamme de distance au sein de la fissure normalisée par la longueur totale pour une fissure horizontale.**

Pour chaque zone, une épaisseur de pellicule d'altération est déduite des valeurs expérimentales pour les deux parois de la fissure. Les résultats relatifs aux gammes les plus extérieures à la fissure (0 – 0,01 et 0,99 – 1) et aux gammes les plus centrales (0,4 – 0,5 et 0,5 – 0,6) sont résumés en Figure II – 17.



**Figure II - 17 : épaisseur de la pellicule d'altération au cours du temps pour les gammes de distance au sein de la fissure normalisée sur la longueur totale : 0 – 0,01 / 0,99 – 1 / 0,4 – 0,5 / 0,5 – 0,6.**

Une bonne correspondance est constatée pour les épaisseurs de la pellicule d'altération des gammes les plus proches des bords ainsi que des gammes les plus centrales, i.e confirmation



d'une symétrie. Par ailleurs, l'évolution des épaisseurs au cours du temps est linéaire à partir de 15 jours, bien que différente entre le centre et l'extérieur de la fissure. Les régressions linéaires sur la Figure II – 17 sont réalisées avec les jeux de données des deux gammes correspondant soit aux parties les plus externes soit au centre de la fissure, i.e. une symétrie est considérée au sein de la fissure modèle.

Cet exercice a été effectué sur l'ensemble de la fissure. Une régression linéaire est appliquée aux données en prenant en compte toutes les échéances exceptée la première, i.e. 5 jours. Les tableaux II – 10 et II – 11 présentent les pentes, les ordonnées à l'origine et les coefficients de régression linéaire.

**Tableau II - 10 : résultats des régressions linéaires appliquées aux gammes les plus externes de la fissure modèle horizontale : pentes, ordonnées à l'origine et coefficients de régression linéaire.**

Gamme	0-0,01	0,01-0,02	0,02-0,03	0,03-0,04	0,04-0,05	0,05-0,06	0,06-0,07	0,07-0,08	0,08-0,09	0,09-0,1
	0,99-1	0,98-0,99	0,97-0,98	0,96-0,97	0,95-0,96	0,95-0,94	0,94-0,93	0,93-0,92	0,92-0,91	0,91-0,9
Pente ( $\mu\text{m.j}^{-1}$ )	0,51	0,42	0,53	0,36	0,39	0,33	0,28	0,27	0,24	0,196
Ordonnée à l'origine ( $\mu\text{m}$ )	9,51	10,38	-1,75	8,92	5,18	7,46	7,49	7,29	6,08	6,54
R	0,9374	0,9959	1	0,9442	0,9595	0,887	0,9753	0,9824	0,9825	0,9972
nombre de points	13	4	2	8	8	6	7	5	4	5

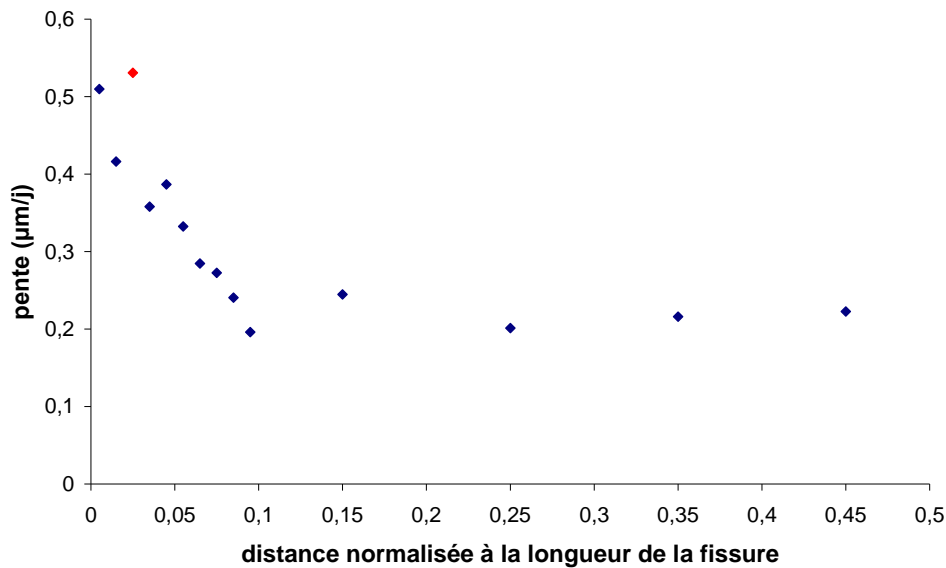
**Tableau II - 11 : résultats des régressions linéaires appliquées aux gammes les plus centrales de la fissure modèle horizontale : pentes, ordonnées à l'origine et coefficients de régression linéaire.**

Gamme	0,1 – 0,2	0,2 - 0,3	0,3 – 0,4	0,4 – 0,5
	0,9 – 0,8	0,8 – 0,7	0,7 – 0,6	0,6 – 0,5
Pente ( $\mu\text{m.j}^{-1}$ )	0,24	0,20	0,22	0,22
Ordonnée à l'origine ( $\mu\text{m}$ )	0,79	-0,56	-2,04	-2,50
R	0,9741	0,9894	0,9907	0,9894
nombre de points	14	14	13	13

Les valeurs de la gamme (0,02 – 0,003 ; 0,97 – 0,98) figurent en rouge dans le tableau car on ne peut pas estimer l'erreur associée (détermination de la régression avec deux points) du fait du faible nombre de points.

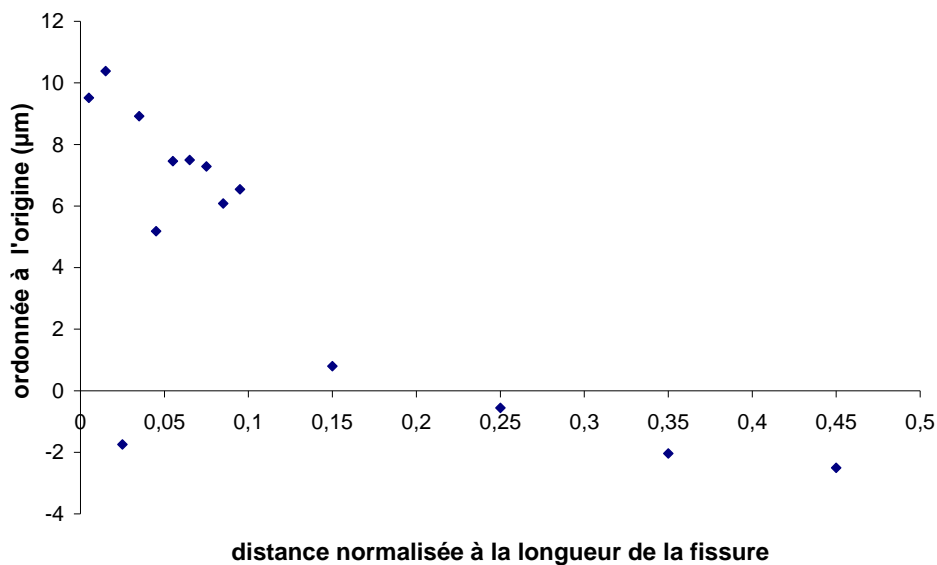
Une représentation graphique de ces résultats est proposée en Figures II – 18 et II – 19 respectivement pour la pente et l'ordonnée à l'origine.

Cette analyse repose sur l'hypothèse que l'épaisseur mesurée de la pellicule d'altération est identique à celle du verre altéré, c'est-à-dire que l'altération est isovolumique. La comparaison de l'épaisseur de verre altéré déduite des concentrations en solution avec les épaisseurs de la pellicule d'altération mesurée au MEB sur une pastille de verre SON 68 lixiviée en milieu basique à 90 °C renseignera sur la validité de ce postulat.



**Figure II - 18 : évolution de la pente de l'équation linéaire décrivant la formation de la pellicule d'altération au cours du temps selon la position dans la fissure et en considérant une symétrie au système. Le point en rouge est non représentatif puisque déterminé à partir de deux valeurs.**

La pente de l'équation linéaire diminue d'un facteur 2,5 lorsque l'on progresse au sein de la fissure puis stagne à une valeur proche de 0,2 µm/j.



**Figure II - 19 : évolution de l'ordonnée à l'origine de l'équation linéaire décrivant la formation de la pellicule d'altération au cours du temps selon la position dans la fissure et en considérant une symétrie au système.**

L'ordonnée à l'origine diminue également plus on avance dans la fissure. On peut lire ces deux paramètres, i.e. la pente ainsi que l'ordonnée à l'origine, comme des caractéristiques des deux processus de formation de zéolithes : la nucléation et la croissance. La pente est alors caractéristique de la croissance des zéolithes (processus linéaire, voir Partie I paragraphe § 2.2.1.6). L'ordonnée à l'origine est représentative, quant à elle, de l'épaisseur de verre qui doit être altérée pour permettre la formation de nucléi de taille critique. Cette dimension étant inversement proportionnelle au logarithme de la sursaturation du milieu, elle prend une valeur beaucoup plus faible au sein de la fissure, où le confinement est très important, que vers l'extérieur de la fissure. Les valeurs négatives d'ordonnée à l'origine donnent une idée des

incertitudes de cette estimation grossière. La restriction de la régression linéaire aux données obtenues après 15 jours se justifie de fait, puisque seul le processus de croissance est linéaire. Notons que ce processus devient effectif au bout d'approximativement 10 jours pour une expérience sur poudre à  $60 \text{ cm}^{-1}$  (Ribet *et al*, 2003). Dans cette interprétation, l'altération du verre SON 68 en milieu basique serait rapidement gouvernée par la croissance des zéolithes.

La différence des conditions chimiques (concentration en éléments, pH) existant entre l'intérieur et l'extérieur de la fissure est certainement à l'origine de la chute de la pente, représentative d'une vitesse d'altération, entre les parties les plus externes de la fissure et les zones les plus centrales.

### 3.2.3. Etude de l'influence de l'ouverture sur le profil d'épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle horizontale

L'étude systématique du profil d'épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure présentant des ouvertures différentes nous renseigne sur l'influence de ce paramètre (voir Figure II -20).

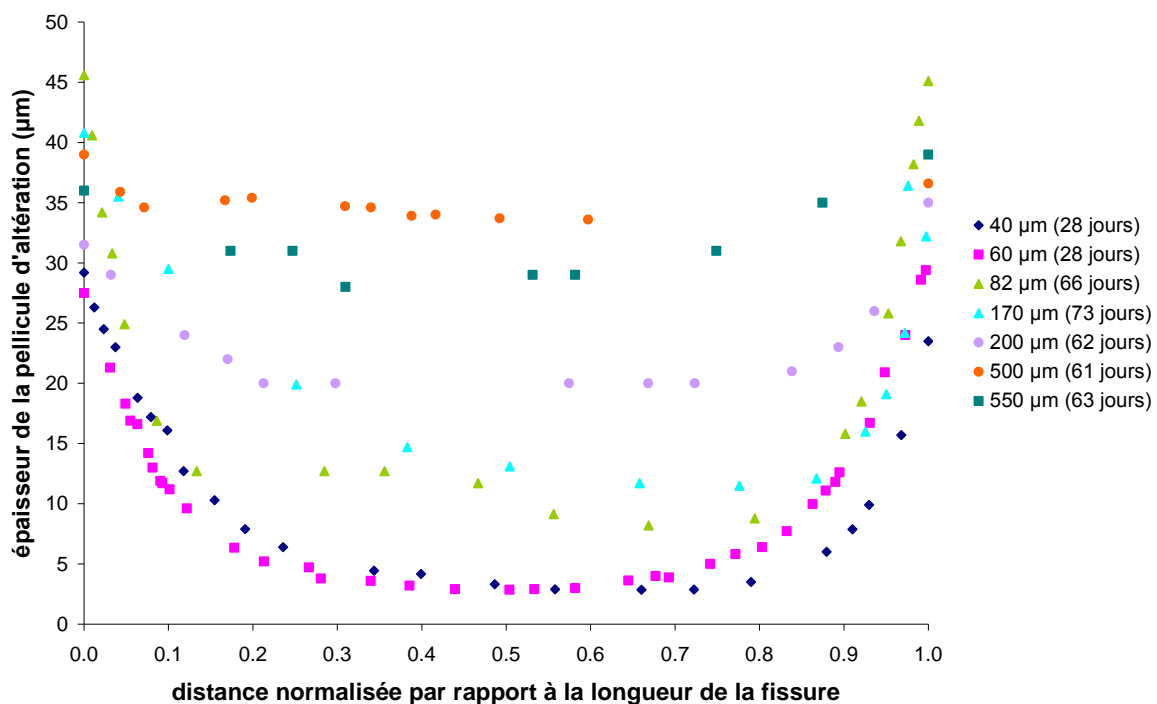
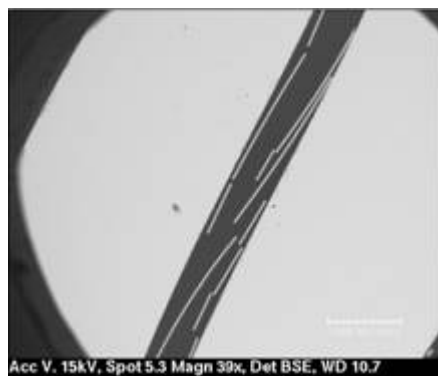


Figure II - 20 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle pour différentes ouvertures (à différentes échéances).

Il apparaît que plus l'ouverture est importante plus le profil d'épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure est aplati. L'expérience effectuée sur une fissure modèle d'ouverture 170  $\mu\text{m}$  présente un profil asymétrique. Cette irrégularité dans le comportement demeure inexpliquée. Néanmoins elle est également peu significative tant qu'elle n'est pas reproduite.

Dès que les ouvertures atteignent des valeurs importantes, de l'ordre de 500  $\mu\text{m}$  ou supérieures, le processus d'enrobage devient délicat. En effet, dans ces gammes d'ouvertures, la pellicule d'altération intérieure a tendance à s'écailler, de la même manière que la pellicule extérieure (voir Figure II – 8 b). L'enrobage peut alors donner lieu à des déplacements de la pellicule d'altération (voir Figure II – 21). Ce phénomène s'observe également dans des expérimentations à plus faibles ouvertures, mais uniquement près de l'extérieur de la fissure.



**Figure II - 21 : image au MEB en électron rétrodiffusé de l'intérieur d'une fissure modèle horizontale d'ouverture 520 µm altéré en condition basique.**

Les profils d'épaisseur d'altération qui ne sont pas présentés dans le texte sont répertoriés en Annexe B2.

Des précipités issus de l'altération sont observés au sein de :

- fissures modèles d'ouverture 60 µm à partir de 28 jours, avec une exception à 54 jours. Ils remplissent l'ouverture de la fissure uniquement à partir de 140 jours. Ce type de précipité est nommé précipité bouchant,
- fissures modèles d'ouverture 40 µm, 80 µm et 90 µm. Ils sont bouchants dans les deux derniers cas. Cette remarque est à rapprocher des durées d'expérimentation, très importantes.

Il faut souligner que ces observations ne sont faites que sur une coupe (voire dans certains cas, deux coupes). L'absence d'observation de précipités sur ces coupes ne signifie pas que ce soit un fait généralisable à l'ensemble de la fissure. L'étude de deux coupes d'un même échantillon indique que les précipités obstruant l'ouverture ne remplissent pas la largeur de la fissure.

### 3.3. Fissure modèle verticale de 24 mm de longueur

Le même type d'expérimentation que précédemment a été réalisé dans une configuration verticale.

#### 3.3.1. Paramètres d'expérimentation étudiés pour une fissure verticale

L'ensemble des paramètres étudiés a pour objectif de renseigner sur l'évolution des cinétiques d'altération au sein de la fissure (Tableau II – 12) ou sur l'influence de l'ouverture sur les profils d'épaisseur de la pellicule d'altération (Tableau II – 13).

**Tableau II - 12 : expérimentation sur fissures modèles d'ouverture 60 µm maintenues verticalement.**

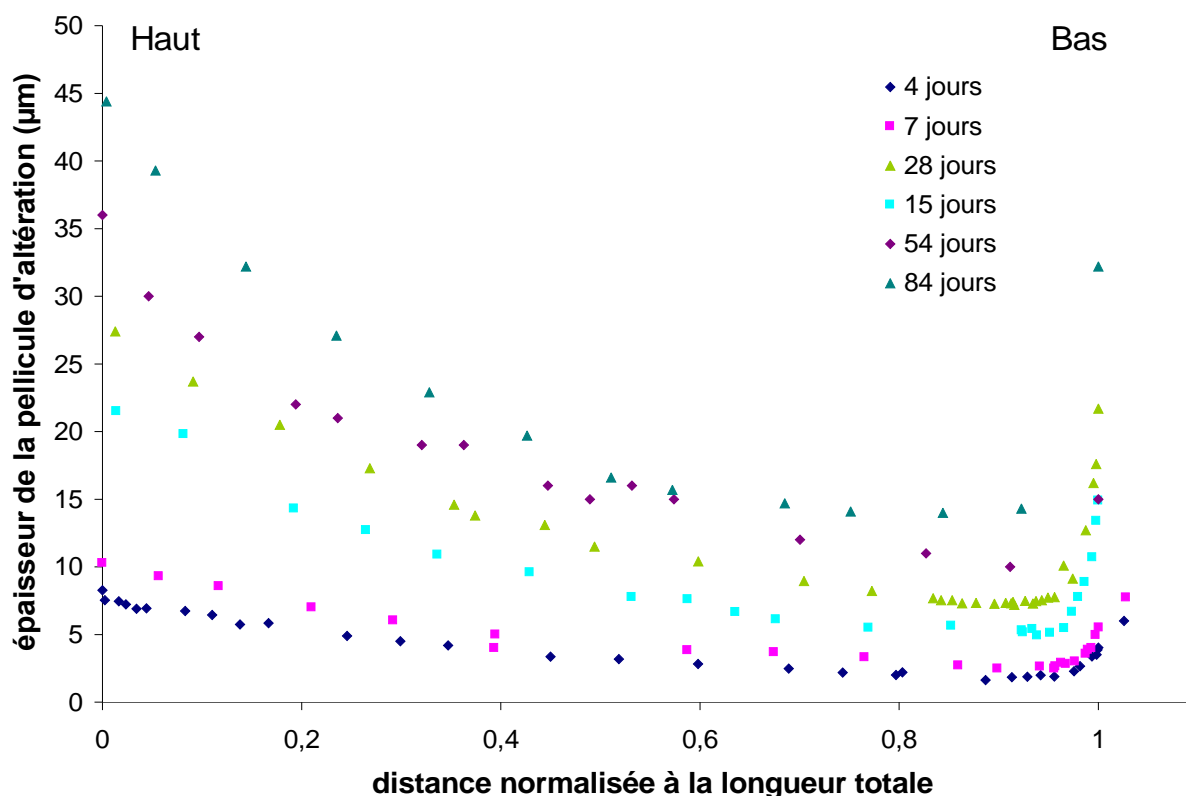
Ouverture (µm)	60	60	60	60	60	60	60	60
Longueur (mm)	23,4	23,36	23,2	23,31	24,1	23,75	23,83	23,08
Durée (jours)	4	7	15	28	54	55	84	112
Solution de NaOH (mol/l) à 2%	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,31	0,25	0,31
Volume de solution (ml)	70,04	70,03	70,03	70,05	75,44	58,63	72,29	58,74
Nombre d'appareillage de maintien	2	2	2	2	1	1	2	1

**Tableau II - 13 : expérimentation sur fissures modèles maintenues verticalement pour différentes ouvertures.**

Ouverture ( $\mu\text{m}$ )	40	40	90	170	170	200	205	520
Longueur (mm)	23,57	24,9	24,4	23,43	23,5	23,87	23,8	23,8
Durée (jours)	28	84	63	28	63	61	63	63
Solution de NaOH (mol/l) à 2 %	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Volume de solution (ml)	70,06	70,33	66,01	70,04	66,24	70,08	67,71	70,7
Nombre d'appareillage de maintien	2	2	1	2	1	2	1	1

### 3.3.2. Etude de l'évolution des cinétiques d'altération au sein d'une fissure modèle verticale au cours du temps

Le profil d'épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle verticale d'ouverture 60  $\mu\text{m}$ , déterminé par le biais d'un microscope électronique à balayage, est présenté en Figure II – 22 pour différentes échéances.

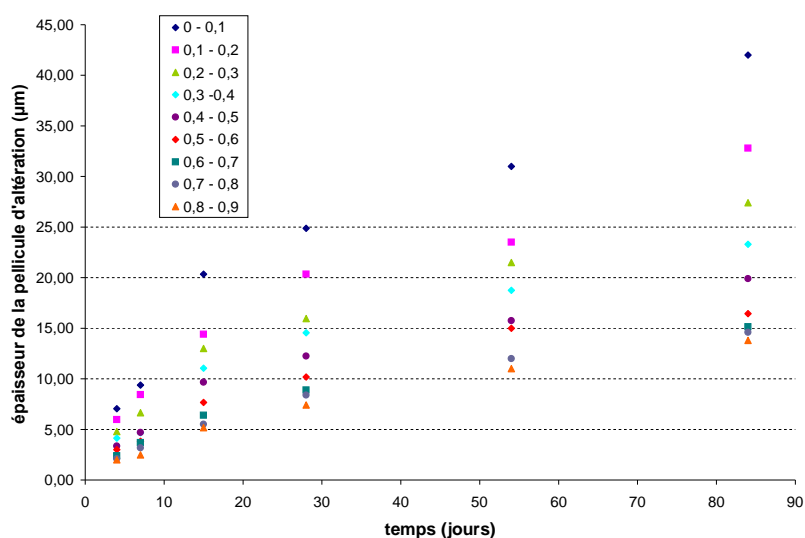


**Figure II - 22 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle verticale altérée dans une solution basique à 0,25 mol/l, à différentes échéances. Les mesures sont effectuées en partant du sommet de la fissure.**

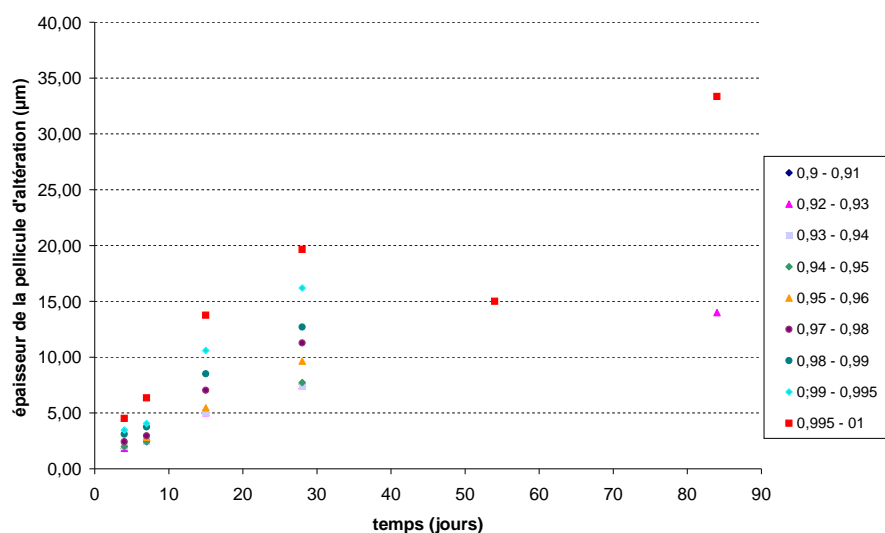
Pour les différentes échéances, les profils proposent une similarité de forme, qui s'avère dissymétrique, contrairement aux expériences où la fissure modèle est maintenue horizontalement. On observe le même type de comportement pour les expériences menées à 0,31 mol/l, si ce n'est que la quantité de verre altéré est plus importante (voir Figure II - 23).



Les résultats associés à cette partition de la fissure modèle sont présentés dans les Figures II – 25 et II – 26.



**Figure II - 25 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle verticale altérée dans une solution basique à 0,25 mol/l, à différentes échéances.**



**Figure II - 26 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle verticale altérée dans une solution basique à 0,25 mol/l, à différentes échéances.**

Le comportement linéaire remarqué dans la configuration horizontale est également observé à partir de 15 jours. Une régression linéaire est effectuée sur l'ensemble des données des gammes le permettant (plus de deux points d'analyses, voir Tableau II – 14).

**Tableau II - 14 : résultats des régressions linéaires appliquées sur les gammes les plus centrales de la fissure modèle verticale : pentes, ordonnées à l'origine et coefficients de régression linéaire.**

Gamme	0 - 0,1	0,1 - 0,2	0,2 - 0,3	0,3 - 0,4	0,4 - 0,5	0,5 - 0,6	0,6 - 0,7	0,7 - 0,8	0,8 - 0,9	0,92 - 0,93	0,995 - 1
Pente ( $\mu\text{m.j}^{-1}$ )	0,31	0,25	0,21	0,17	0,14	0,13	0,12	0,13	0,12	0,13	0,27
Ordonnée à l'origine ( $\mu\text{m}$ )	15,71	11,57	10,03	9,1	7,82	6,47	4,97	4,29	3,72	3,49	10,72
R	0,9915	0,9635	0,9992	0,9883	0,9914	0,9262	0,9895	0,9668	0,9843	0,9928	0,9858
nombre de points	4	4	4	4	4	4	3	4	4	3	3

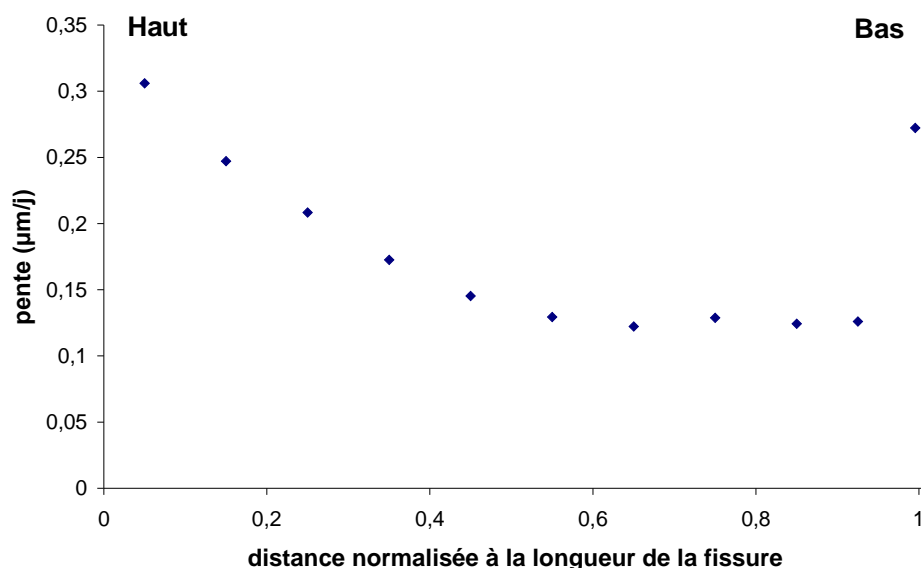


Figure II - 27 : évolution de la pente de l'équation linéaire décrivant la formation de la pellicule d'altération au cours du temps selon différentes gammes de position et en partant du sommet de la fissure.

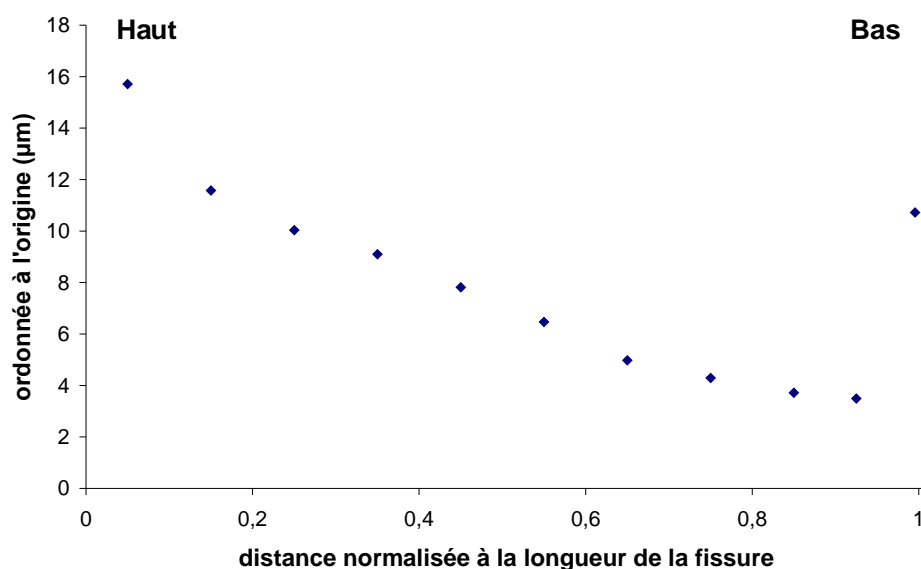


Figure II - 28 : évolution de l'ordonnée à l'origine de l'équation linéaire décrivant la formation de la pellicule d'altération au cours du temps selon différentes gammes de position et en partant du sommet de la fissure.

Les évolutions de l'ordonnée à l'origine ainsi que la pente sont identiques à celles observées au niveau des épaisseurs de pellicule d'altération, indiquant que les processus à l'origine de ces deux termes dépendent des conditions chimiques locales (Figure II - 27 et II - 28). Comme expliqué au paragraphe § 3.2.2, la cinétique d'altération linéaire (caractérisée par la pente) est imputable à la croissance de zéolithes. Rapidement ce processus va gouverner, tout comme dans le cas d'une fissure horizontale, l'altération du verre.

### 3.3.3. Etude de l'influence de l'ouverture sur le profil d'épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle verticale

A l'instar des fissures modèles horizontales, l'augmentation de l'ouverture a pour effet d'aplanir les profils d'épaisseur d'altération au sein de la fissure (voir Figure II - 29 et Figure II - 30).



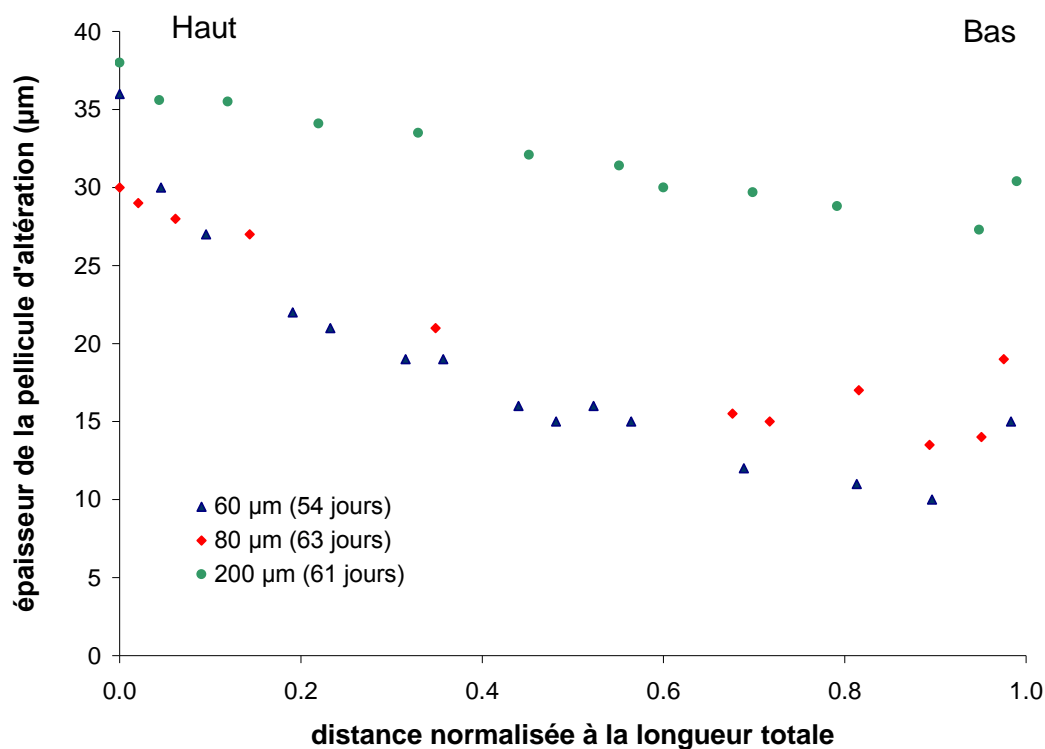


Figure II - 29 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle verticale pour des ouvertures de 60  $\mu\text{m}$ , 80  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ . Les mesures sont effectuées en partant du sommet de la fissure.

La dissymétrie est nettement moins marquée dans le cas d'une fissure modèle verticale de 40  $\mu\text{m}$  d'ouverture que dans celui de fissure modèle verticale d'ouvertures plus importantes.

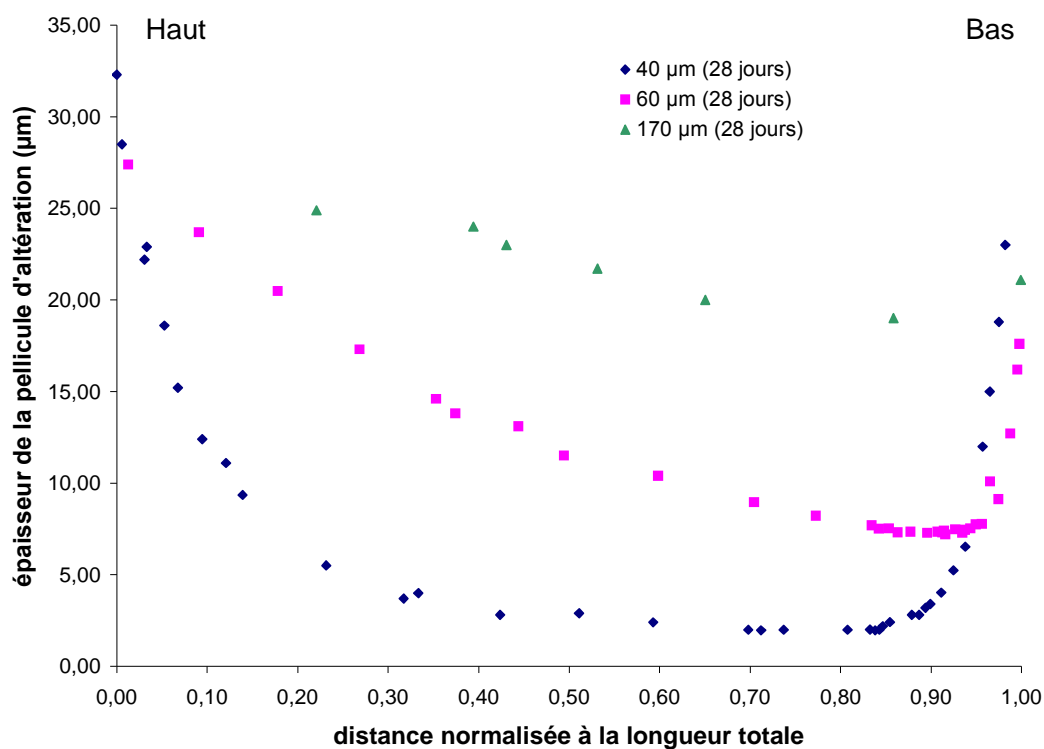


Figure II - 30 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle verticale des ouvertures de 40  $\mu\text{m}$ , 60  $\mu\text{m}$  et 160  $\mu\text{m}$ . Les mesures sont effectuées en partant du sommet de la fissure.

La détermination des profils d'épaisseur d'altération pour des fissures modèles verticales d'ouvertures 205 et 520  $\mu\text{m}$  est délicate à cause du décollement de la pellicule d'altération au sein de la fissure. Les résultats, non présentés dans le texte, sont répertoriés en Annexe B4 ; ils montrent un profil qui semblerait plat à 8 % - 10 % près.

Des précipités de taille importante sont également notés dans les expérimentations avec :

- une fissure modèle verticale d'ouverture 60  $\mu\text{m}$  pour les échéances à 7, 28, 55 et 112 jours. Quelle que soit la solution de lixiviation utilisée (0,25 ou 0,31 mol/l de NaOH), aucun précipité bouchant n'a été observé.
- une fissure modèle verticale d'ouverture 40  $\mu\text{m}$ , 170  $\mu\text{m}$  altérée 28 jours et 200  $\mu\text{m}$ . Seule l'expérimentation réalisée sur une fissure modèle d'ouverture 40  $\mu\text{m}$  pendant 84 jours conduit à la formation de précipités bouchants. Ils représentent la totalité des précipités. L'écoulement au sein de cette fissure est perturbé, puisque le rapport de la perméabilité contenant les précipités sur celle exempte de précipités est de l'ordre de 0,7, soit  $\frac{k^*}{k_0} \approx 0,7$  (en considérant un rapport d'aspect de 1, voir paragraphe § 1.1.4 pour les notations).

L'absence d'observation de tels précipités dans les autres expérimentations n'est pas significative puisque les observations n'ont été effectuées que sur une seule coupe.

### 3.4. Expériences complémentaires

D'autres expériences visent à confirmer les tendances observées précédemment, en étudiant des fissures modèles présentant soit une variation continue et significative de leur ouverture, soit une longueur plus importante.

#### 3.4.1. *Expérience sur des fissures modèles d'environ 24 mm de longueur*

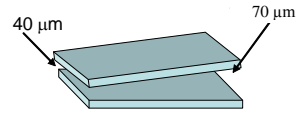
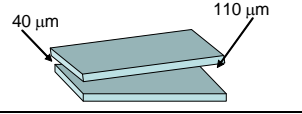
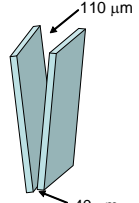
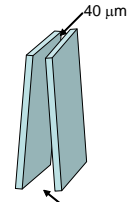
##### 3.4.1.1. Etude de l'influence d'une variation de l'ouverture le long de la fissure

La dissymétrie du profil d'épaisseur d'altération au sein des fissures modèles verticales est due à une différence de conditions chimiques locales (pH, concentration en éléments) induisant une cinétique d'altération plus lente. Ce phénomène peut être attribué à :

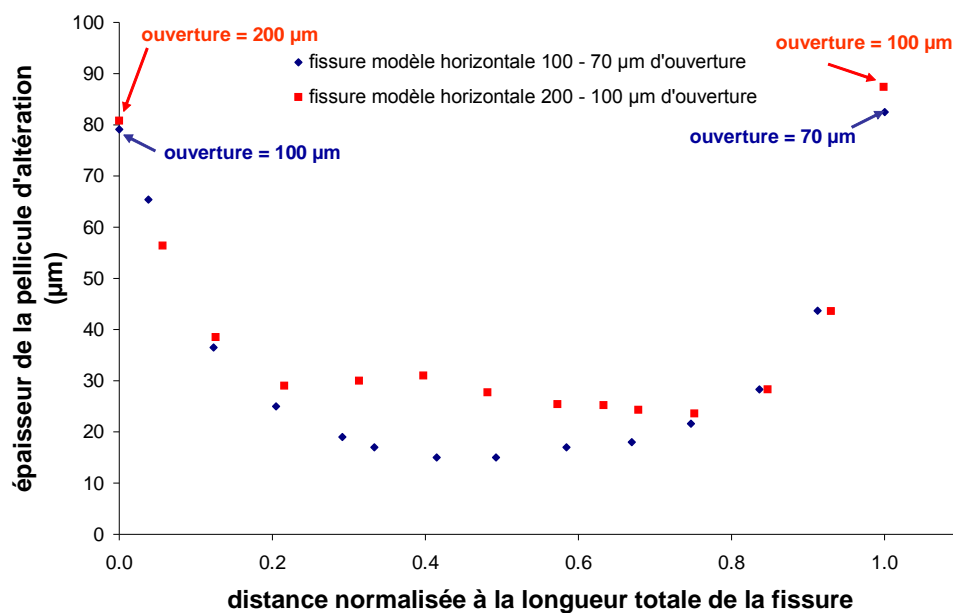
- un effet de transport : une vitesse advective créée par la gravité (hypothèse retenue jusqu'à présent).
- un effet géométrique : une différence d'ouverture au sein de la fissure induisant un confinement plus important sur le bas de la fissure. Cette hypothèse est particulièrement pertinente pour les premières expérimentations sur les fissures verticales où l'ouverture était maintenue par le biais d'un seul appareil de maintien (voir Tableau II – 12 et II – 13).

Dans le but de tester cette dernière hypothèse, plusieurs expérimentations ont été mises en œuvre dans une solution de NaOH à 0,25 mol/l. Elles sont décrites dans le Tableau II - 15.

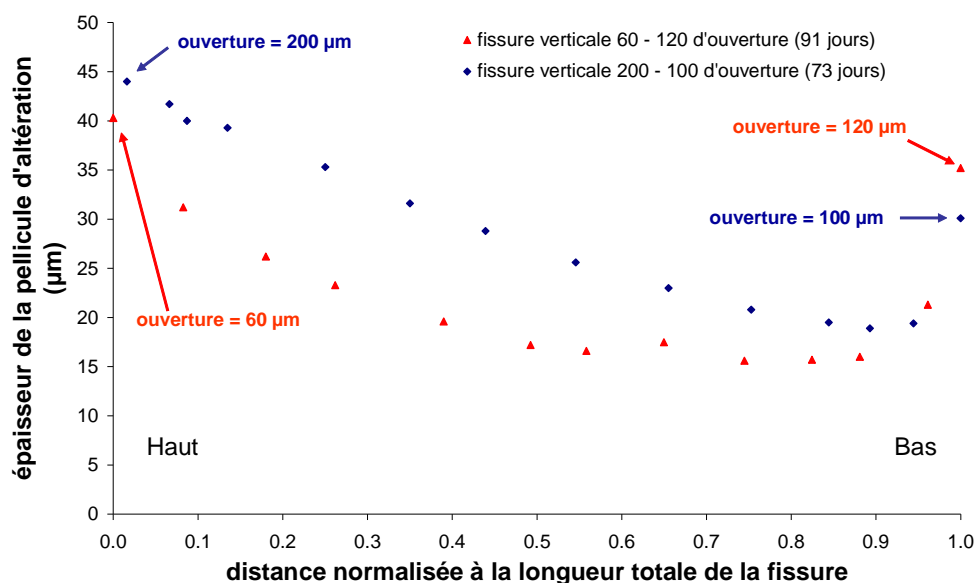
**Tableau II - 15: description des expérimentations visant à tester l'influence d'une variation significative de l'ouverture sur le profil d'épaisseur de la pellicule d'altération.**

Type d'expérimentation	Ouverture visée ( $\mu\text{m}$ )	Ouverture réelle ( $\mu\text{m}$ )	Longueur (mm)	Durée (jours)	Volume (ml)	Représentation schématique
Fissure horizontale	40 70	70 100	24,3	100	84,83	
Fissure horizontale	40 110	100 200	24	100	81,77	
Fissure verticale	Sommet de la fissure : 110  Bas de la fissure : 40	Sommet de la fissure : 200  Bas de la fissure : 100	23,35	73	70	
Fissure verticale	Sommet de la fissure : 40  Bas de la fissure : 110	Sommet de la fissure : 60  Bas de la fissure : 120	24,15	91	72,6	

Les profils d'épaisseur de la pellicule d'altération sont représentés dans les Figures II – 31 et II – 32 pour respectivement les fissures horizontales et verticales.



**Figure II - 31 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure selon la distance normalisée à la longueur totale de la fissure.**



**Figure II - 32 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure, en partant du sommet, selon la distance normalisée à la longueur totale de la fissure. La distance normalisée égale à 0 (ou 1) correspond au sommet (respectivement au bas) de la fissure modèle.**

Ces profils confirment que :

- pour une fissure horizontale : le mécanisme de transport prédominant reste la diffusion (profil symétrique). L'épaisseur plus importante de la pellicule d'altération au centre de la fissure où l'ouverture varie de 200 à 100 µm, par rapport à la fissure où l'ouverture varie de 100 à 70 µm, est attribuée à un confinement moins important (ouverture plus grande au centre : 150 µm par rapport à 85 µm).
- pour une fissure verticale : le mécanisme de transport prépondérant est l'advection (conservation d'un profil dissymétrique marqué vers le bas de la fissure pour d'importantes variations d'ouverture indépendamment du sens de cette variation). En effet, dans le cas où la dissymétrie serait imputable uniquement à la géométrie de l'ouverture de la fissure, la zone relative à l'ouverture minimum devrait correspondre à une épaisseur d'altération minimum.

#### 3.4.1.2. Etude de l'altération au sein de la fissure via des analyses de solution

Deux expérimentations sur des fissures modèles soit verticales soit horizontales, aux faces externes initialement protégées par du silicone, ont été réalisées (voir Tableau II - 16).

**Tableau II - 16 : paramètres choisis pour les expérimentations avec faces externes recouvertes initialement de silicone.**

Type d'expérimentation	Ouverture (µm)	Longueur (mm)	Durée (jours)	Volume (ml)
Fissure horizontale	60	23,94	60	130
Fissure verticale	60	25	60	130

Elles avaient pour objectif de caractériser l'altération globale au sein de la fissure par un suivi des concentrations en solution. Ce dernier est permis par des prélèvements au cours de l'expérimentation. Malheureusement, la couche de silicone devant protéger les faces externes s'est détachée au cours de l'expérimentation. La comparaison, à l'échéance finale, des masses de verre altéré déduite de la concentration en bore, caractéristique de l'altération globale, et

des mesures de la pellicule d'altération, caractéristique de l'altération au sein de la fissure, indique que les analyses en solution ne sont pas uniquement représentatives de l'altération interne de la fissure (voir Tableau II - 17). Cela repose sur l'hypothèse que l'altération est isovolumique.

**Tableau II - 17 : masse de verre altéré issue de l'altération au sein de la fissure modèle (déduite des mesures réalisées au MEB) et masse de verre altéré globale (déduite de la concentration en bore) pour les expérimentations sur des fissures modèle d'environ 24 mm de longueur avec faces externes initialement protégées.  $\rho$  étant la masse volumique du verre ( $2,8 \cdot 10^6 \text{ g.m}^{-3}$ ),  $L$  étant la longueur et la largeur de la fissure ( $m$ ),  $e$  étant l'épaisseur de la pellicule d'altération ( $m$ ),  $C_B$  étant la concentration en bore ( $g/l$ ),  $V$  étant le volume ( $l$ ) et  $x_B$  étant la fraction du bore dans le verre.**

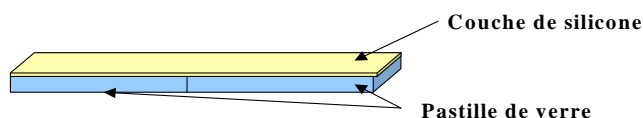
	Masse de verre altéré du fait de l'altération au sein de la fissure déduite des mesures MEB (g)	Masse de verre altéré totale déduite de la concentration du bore (g)
Formule	$m_{\text{verre}} = 2 \cdot \rho \cdot L \cdot \int_0^L e(x) dx$	$m_B = \frac{C_B \cdot V}{x_B}$
Fissure horizontale	0,074	0,278
Fissure verticale	0,112	0,323

Ne pouvant pas déterminer à quel moment la surface externe a commencé à participer à l'altération, il est difficile de tirer des renseignements sur ces analyses en solution.

L'étude des épaisseurs de la pellicule d'altération corrobore les conclusions sur l'influence de la configuration des fissures modèles (i.e. verticale ou horizontale) sur les mécanismes prépondérants de transport (voir Annexe B5).

### 3.4.2. Expérience sur fissure modèle de 48 mm de longueur

Les expérimentations discutées précédemment ont été menées sur des fissures modèles de longueur identique. Ce paramètre pourrait avoir une influence sur le couplage chimie transport, notamment au niveau de la position du minimum d'altération dans une fissure modèle verticale. Les fissures modèles de 40 mm de longueur sont réalisées avec deux ensembles de deux pastilles de verre. Chaque face de la fissure est constituée de deux pastilles accolées, au niveau de leur épaisseur, puis maintenues ensemble par une couche de silicone (voir Figure II - 33).



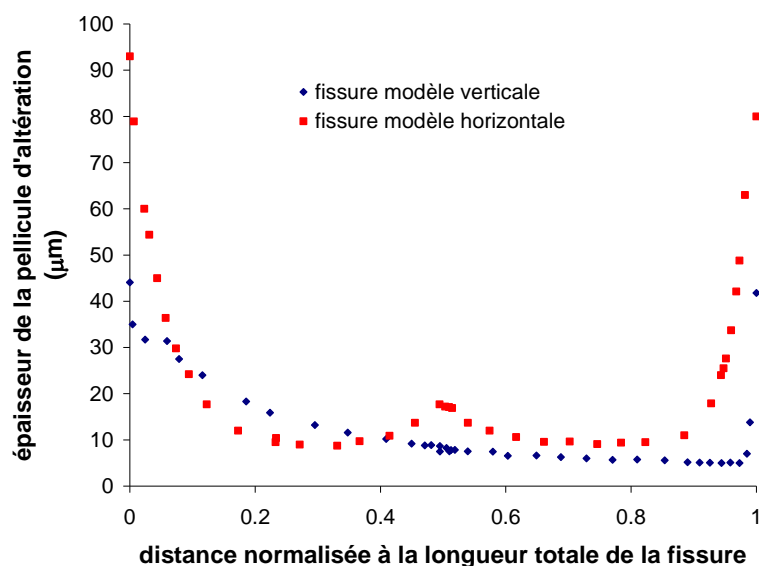
**Figure II - 33 : représentation schématique d'une face d'une fissure modèle de 48 mm, construite à partir de deux pastilles de verre et maintenue par une couche de silicone.**

Les paramètres d'expérimentation étudiés sont détaillés dans le Tableau II - 18.

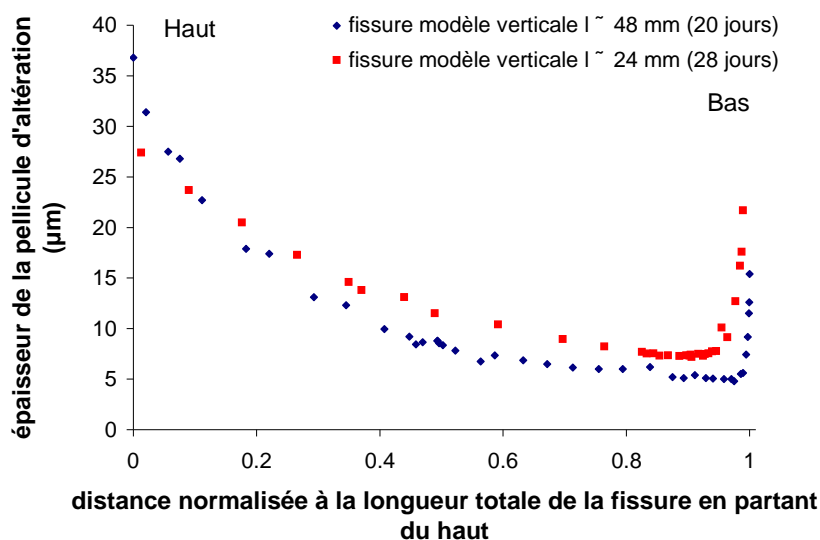
**Tableau II - 18 : paramètres d'expérimentation balayés sur une fissure modèle de 48 mm de longueur.**

Type d'expérimentation	Ouverture ( $\mu m$ )	Longueur (mm)	Durée (jours)	Volume (ml)
Fissure horizontale	60	47,8	66	300
Fissure verticale	60	47,4	20	300
Fissure verticale	205	-	20	300

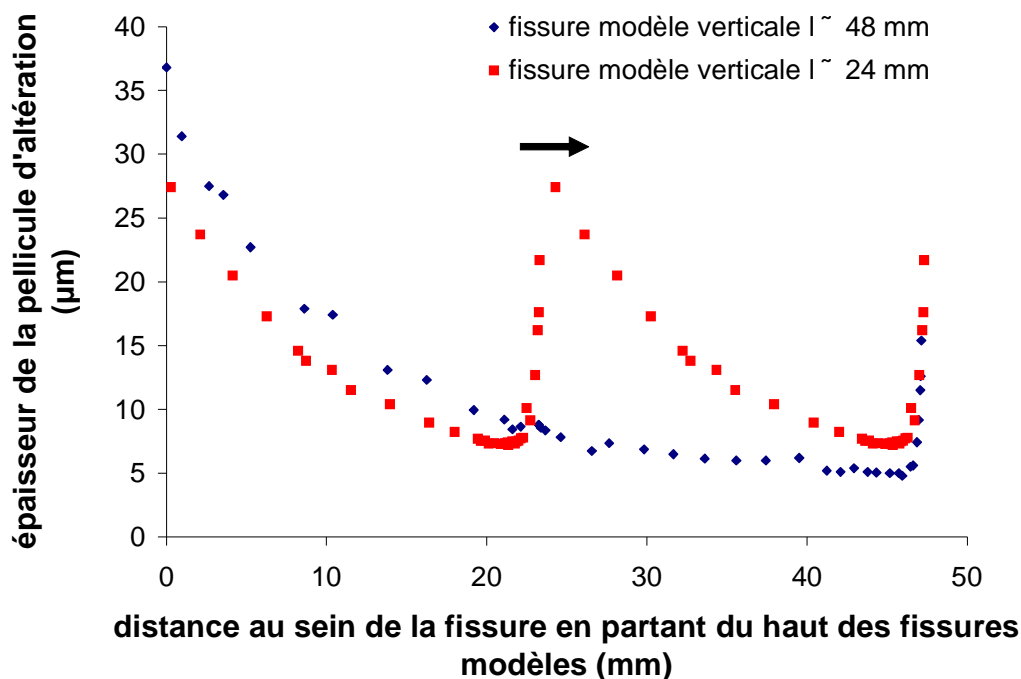
Le même problème de décollement de la couche de silicone au cours de l'expérimentation a malheureusement été rencontré (cf paragraphe § 3.4.2). L'analyse de l'épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure modèle verticale de 205  $\mu\text{m}$  d'ouverture n'a pas pu être réalisée à cause du bris de la fissure (au niveau de l'accolement des deux pastilles formant une face de la fissure). Le profil de la pellicule d'altération de la fissure modèle présente une forme en « w » avec une remontée de l'épaisseur de la pellicule au centre (voir Figure II – 34). Cette forme est liée à la création d'un écart au niveau des faces initialement en contact des deux pastilles constituant une partie d'une fissure, représenté schématiquement en Figure II - 33.



**Figure II - 34 :** épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure selon la distance normalisée à la longueur totale de la fissure au sein de fissures modèles verticale ou horizontale d'environ 48 mm de longueur. Pour la fissure modèle verticale, la distance normalisée égale à 0 (ou 1) correspond au sommet (respectivement au bas) de la fissure modèle.



**Figure II - 35 :** épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure selon la distance normalisée à la longueur totale de la fissure au sein de fissures modèles verticales d'ouverture 60  $\mu\text{m}$  et d'approximativement 24 et 48 mm de longueur, et altérées dans un volume respectif de 70 ml (20 jours) et 300 ml (28 jours). La distance normalisée égale à 0 (ou 1) correspond au sommet (respectivement au bas) de la fissure modèle.



**Figure II - 36 :** épaisseur de la pellicule d'altération au sein de fissures modèles verticales d'ouverture 60  $\mu\text{m}$  et d'approximativement 24 et 48 mm de longueur, et altérées dans un volume respectif de 70 ml (20 jours) et 300 ml (28 jours). Le profil d'épaisseur au sein d'une fissure modèle verticale d'approximativement 24 mm de longueur est répété deux fois à la suite. La flèche indique que le deuxième profil est décalé de 24 mm vers la droite.

La fissure modèle verticale d'ouverture 60  $\mu\text{m}$  présente, comme attendu, un profil dissymétrique (voir Figure II – 35 et II - 36). Le minimum d'altération est atteint à une position (distance au sein de la fissure normalisée à la longueur totale de la fissure) plus proche de la sortie de la fissure que dans une fissure d'ouverture équivalente mais de longueur deux fois plus faible (voir Figure II - 35). Notons également que les profils d'épaisseur de la pellicule d'altération de la Figure II – 36 relatives aux deux types d'expérimentation présentent une similarité au niveau de leur forme. Cette similitude est moins évidente sur la Figure II – 35. Cela tend à indiquer que dans le cadre de notre étude en 1D du transport réactif dans une fissure (voir Partie IV paragraphe § 1), la variable spatiale pertinente est la distance au sein de la fissure,  $x$ , plutôt que la distance normalisée sur la longueur  $x/\ell$ .

Une comparaison directe des épaisseurs de la pellicule d'altération est discutable puisque le volume de solution d'altération ainsi que la surface réactive ne sont pas identiques dans les deux expérimentations.

Les expérimentations en milieu basique mettent en évidence une interaction forte entre la chimie et le transport dans une fissure modèle (voir Figure II – 37). Par ailleurs, la configuration de la fissure modèle (i.e. horizontale ou verticale) a une importance cruciale sur la forme des profils d'altération (respectivement symétrique ou dissymétrique), eux-mêmes caractéristiques de mécanismes de transport prépondérants (respectivement diffusif ou convectif). Le mécanisme de transport convectif est lié à des gradients de concentration au sein de la fissure associés à la gravité. L'augmentation de l'ouverture des fissures modèles aplanit les profils d'épaisseur de la pellicule d'altération du fait de l'homogénéisation des conditions chimiques locales.

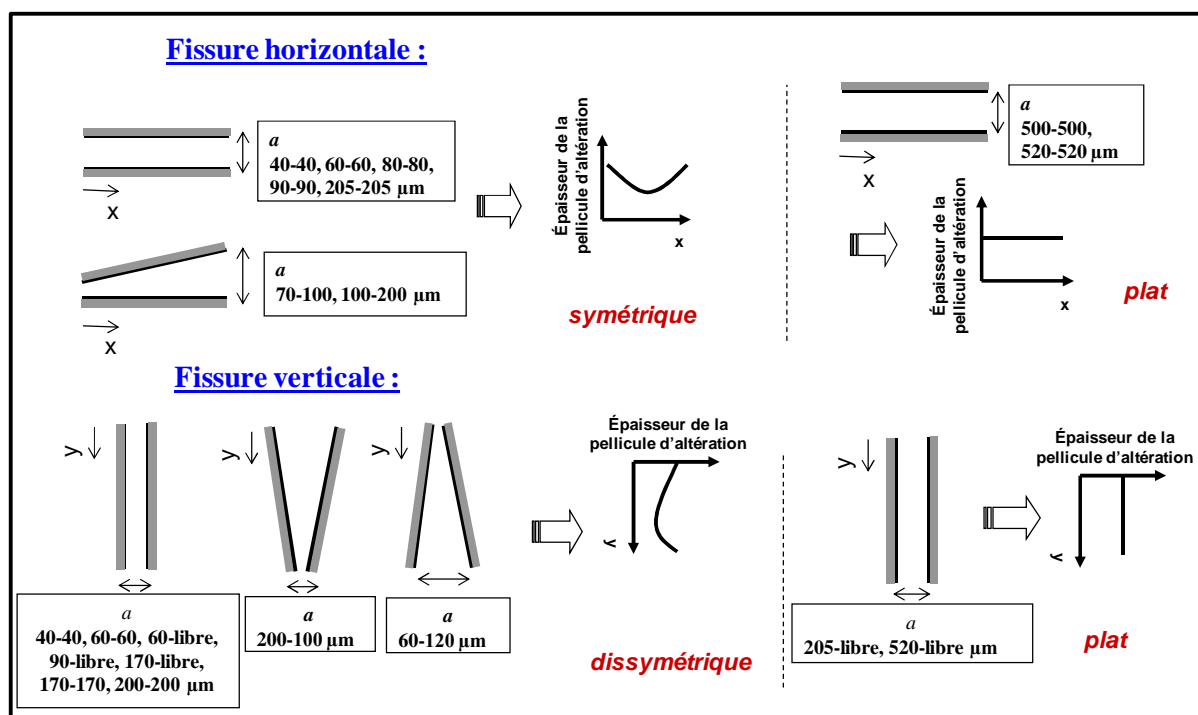


Figure II - 37 : schéma synoptique résumant les conclusions issues des expérimentations en milieu basique.

Ces conclusions sont inextricablement liées aux cinétiques d'altération élevées induites à ces pH. En effet, la création d'une vitesse convective est liée aux gradients de concentrations imposés au sein de la fissure ; la vitesse engendrée est d'autant plus élevée ou faible que le gradient de concentrations l'est. Il convient de vérifier que les observations restent valables pour des gammes de pH plus représentatives des conditions de stockage.

## 4. Représentativité des expériences en milieu basique en ce qui concerne les mécanismes de transport

Les expériences à pH inférieur à 10, pour lesquelles aucune reprise d'altération liée à la formation de zéolithes n'a été observée, ont été réalisées dans un premier temps en statique (sans renouvellement de solution), puis en dynamique (avec renouvellement contrôlé de la solution). Les premières sont les plus proches des conditions de stockage. Les expérimentations en dynamique sont dédiées à l'étude d'une autre voie d'accélération que l'augmentation du pH.

### 4.1. Expérience en statique

#### 4.1.1. Fissure modèle altérée en eau initialement pure

Une série d'expériences d'altération à 90 °C de fissures modèles d'ouverture 60 μm et de longueur d'environ 24 mm en eau initialement pure a été réalisée (voir Tableau II –19).



**Tableau II - 19 : expérimentation sur fissures modèles d'ouverture 60  $\mu\text{m}$  et d'environ 24 mm de longueur altérées dans une solution initiale d'eau pure.**

Volume de solution (ml)	Fissure modèle verticale	Fissure modèle horizontale	Durée (jours)	pH final	Analyses
225,76	1	1	56	8,69	Solide : MEB
248,02	1	1	203	8,7	Solide : MEB
248,01	1	1	700	8,5	Solution : ICP
100	1	-	290	8,56	Solution : ICP Solide : MEB
70,03	1	-	0,25	7,61	Solide : Réflectométrie
70,07	1	-	9	8,67	Solide : Réflectométrie
70,15	1	-	15	8,86	Solide : ToF SIMS

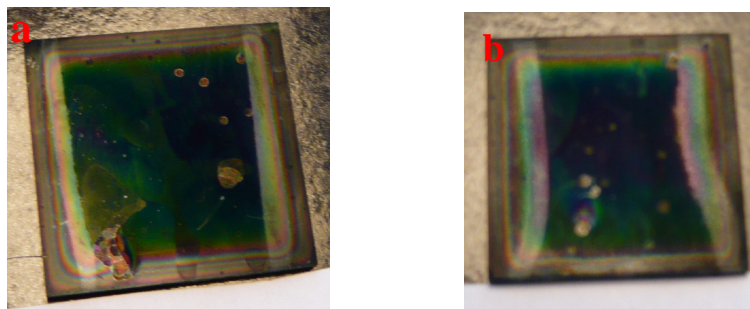
#### 4.1.1.1. Analyse de la solution

Les analyses de la solution dans ces expérimentations permettent de remonter à la signature de l'altération globale. Mais la distinction entre la contribution des surfaces externes et celle des surfaces internes à la fissure est difficile, du fait notamment de l'évolution des cinétiques d'altération au cours du temps à l'intérieur de la fissure aussi bien qu'à l'extérieur. Néanmoins, ces résultats se révéleront utiles dans une approche de modélisation du couplage chimie/transport (voir Partie IV paragraphe §2.3.3.1).

#### 4.1.1.2. Analyse du solide

##### Observation directe

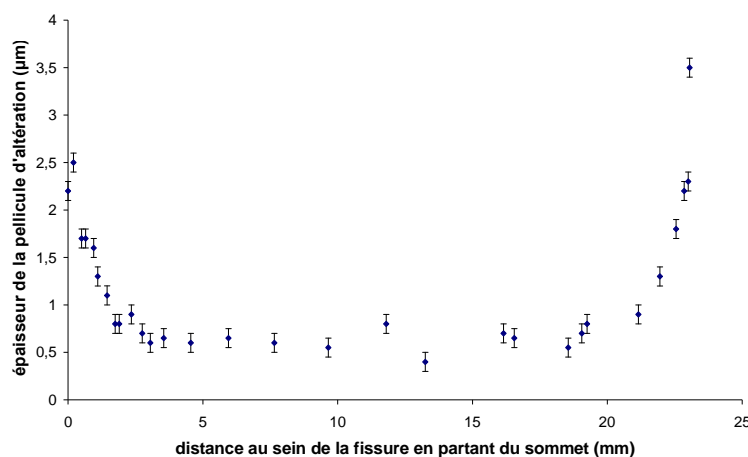
L'observation directe des pastilles de verres constitutives des fissures modèles verticales et horizontales altérées dans le même réacteur pendant 700 jours ne souligne pas de différence notable entre les deux fissures en terme d'altération. On ne distingue pas de dissymétrie, caractéristique d'un transport de type convectif (voir Figure II - 38) au bout de 700 jours.



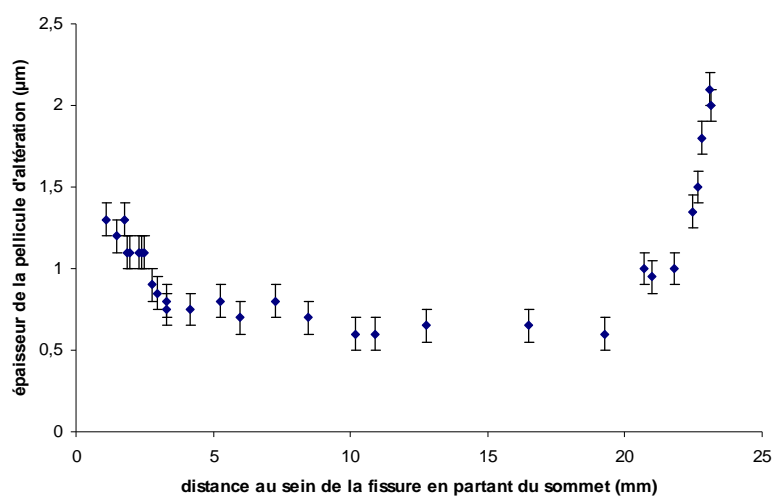
**Figure II - 38 : photographies des surfaces internes des pastilles constitutives des fissures modèles altérées pendant 700 jours maintenues horizontalement (a) et verticalement (b).**

### Analyse par microscope électronique à balayage

L'étude de l'épaisseur de la pellicule d'altération au microscope électronique à balayage s'est révélée infructueuse pour la fissure modèle altérée pendant 2 mois (épaisseur d'altération trop faible, voir Figure II - 7), mais l'évaluation des épaisseurs de la pellicule d'altération dans des fissures altérées pendant 203 et 290 jours a été possible (voir Figure II - 39 et Figure II - 40).



**Figure II - 39 : épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle verticale altérée pendant 203 jours.**



**Figure II - 40: épaisseur de la pellicule d'altération au sein d'une fissure modèle verticale altérée pendant 290 jours.**

Ces analyses ne permettent pas de conclure à un éventuel impact d'un transport convectif induit par la gravitation. Elles indiqueraient plutôt un mécanisme de transport diffusif. Aux instants donnés des analyses du solide, il apparaît que l'altération des surfaces externes est 4 à 5 fois plus importante que l'altération au centre de la fissure.

### Analyse par ToF SIMS

L'analyse par ToF SIMS de la pellicule d'altération a été effectuée sur une pastille constitutive d'une fissure modèle verticale, altérée 15 jours, en quatre points (1,6 mm; 9 mm; 21 mm; 23 mm en partant du bas de la fissure modèle).

Le recours à cette technique (dont le principe est présenté en Annexe A5) permet d'étudier l'enrichissement et l'appauvrissement relatifs des éléments du verre dans la pellicule d'altération. Les intensités enregistrées pour chaque élément constitutif du verre sont normalisées par rapport au signal du silicium, élément majoritaire du verre, et par rapport à leur valeur dans le verre. La prise en compte des variations d'intensité des émissions secondaires, liés à des effets de matrice ou des variations du faisceau primaire, est réalisée par la normalisation au silicium. Ce dernier a été choisi pour son intensité d'émission secondaire importante.

La détermination quantitative des concentrations en éléments à partir des intensités mesurées au ToF SIMS nécessite de connaître les rendements ioniques des éléments, fortement dépendants de la matrice et des variations de composition.

Ces analyses démontrent que la pellicule d'altération est marquée par un appauvrissement en alcalins et en bore (Figure II – 41 et II – 42). Le profil d'intensité du bore est légèrement décalé par rapport à celui du lithium, illustrant la différence entre l'interdiffusion et la diffusion réactive. Les alcalins s'échangent directement avec les espèces protonées, alors que la diffusion du bore avec ces mêmes espèces met en jeu une réaction d'hydrolyse du réseau (Chave, 2008). Par ailleurs, l'hydrogène présente un profil inverse par rapport aux alcalins et au bore. L'analyse correspondant au point le plus proche du bord haut de la fissure modèle (point à 23 mm) montre un profil d'intensité de l'hydrogène qui atteint un maximum local au sein de la pellicule d'altération, contrairement aux autres points d'analyse. Ce point d'analyse correspond également au maximum d'épaisseur de verre altéré.

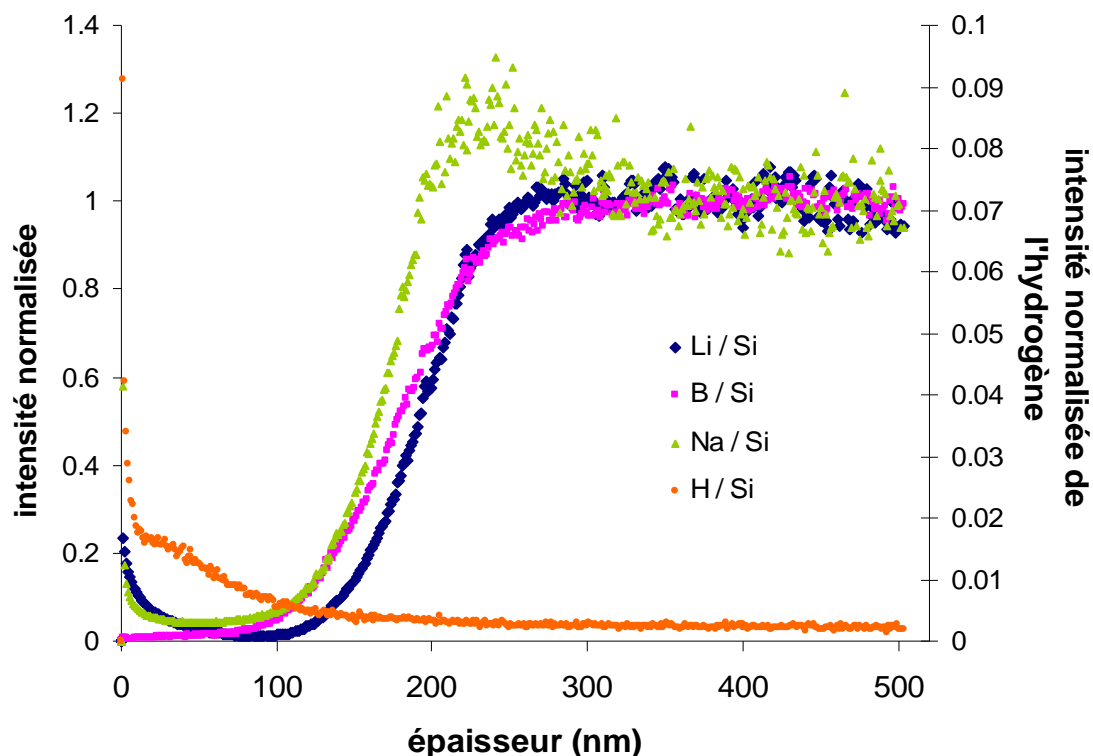
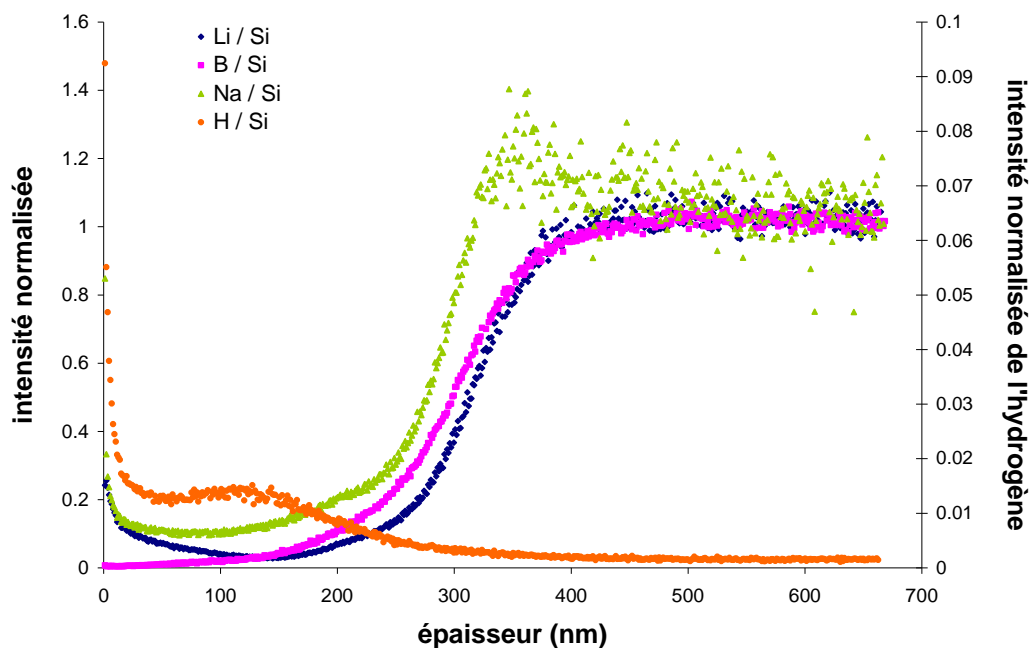


Figure II - 41: profil d'intensité normalisée du sodium, du lithium, du bore et de l'hydrogène à 1,6 mm du bas de la fissure modèle.

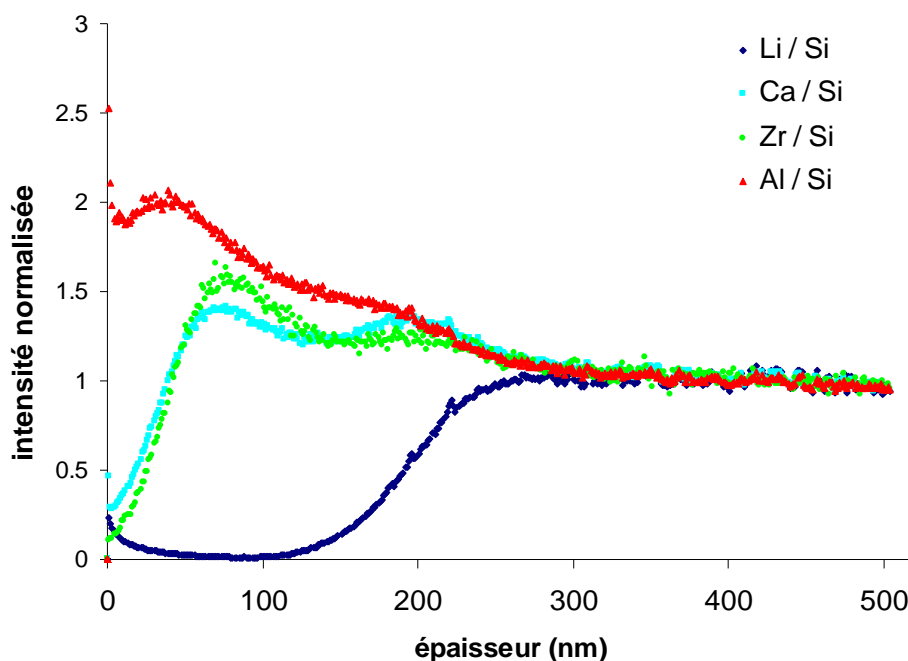


**Figure II - 42 : profil d'intensité normalisée du sodium, du lithium, du bore et de l'hydrogène à 23 mm du bas de la fissure modèle.**

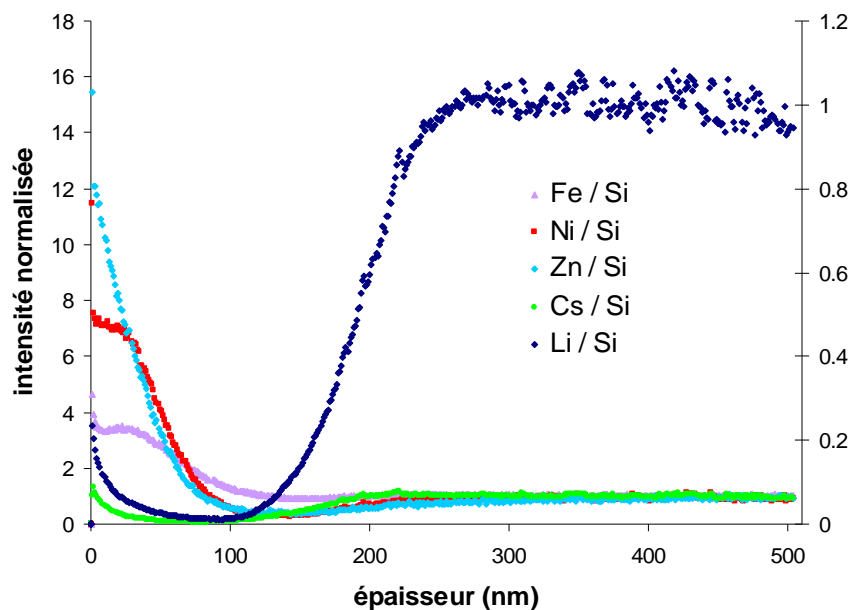
Ces analyses, sur les quatre points, rejoignent les observations faites par Chave (2008) et Valle (2001) en montrant que :

- le gel est fortement enrichie en calcium, zirconium et aluminium (voir Figure II – 43),
- la couche surface externe est fortement enrichie en fer, nickel, zinc et césium (Figure II – 44).

Les études réalisées, notamment par Chave (2008), établissent que le nickel et le zinc sont des éléments composant les phyllosilicates.

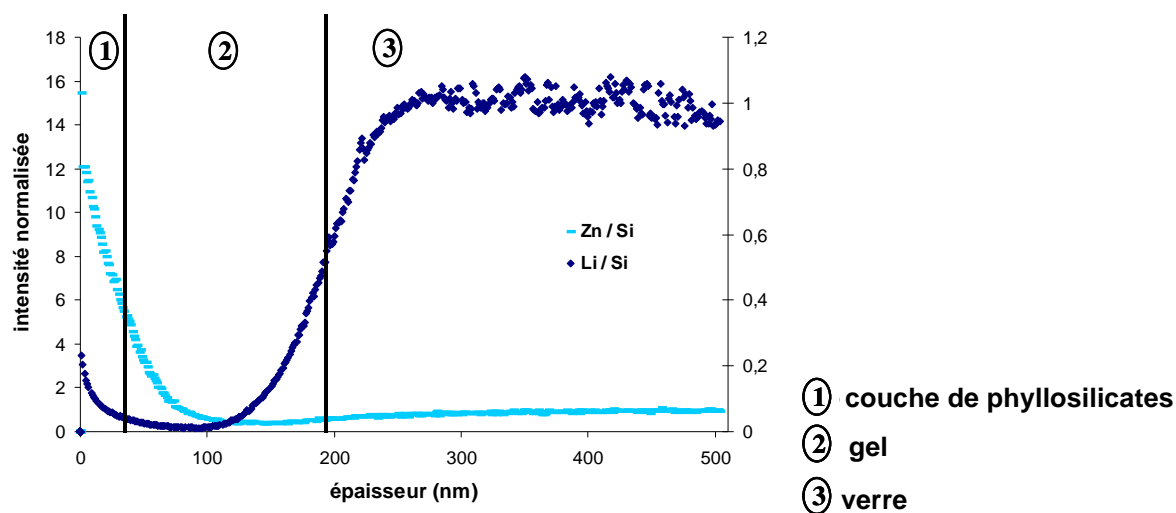


**Figure II - 43: profil d'intensité normalisée du lithium, du calcium du zirconium et de l'aluminium à 1,6 mm du bas de la fissure modèle.**



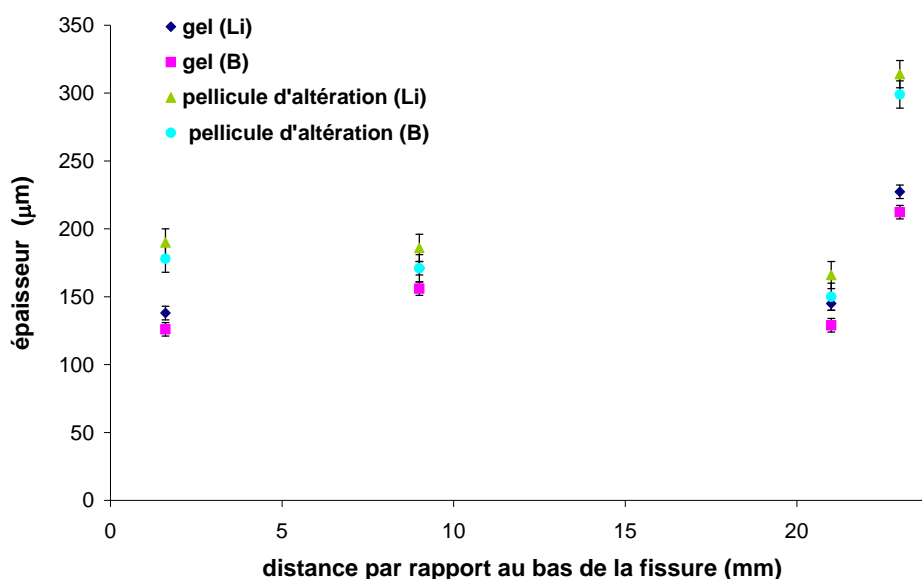
**Figure II - 44: profil d'intensité normalisée du lithium, du fer, du nickel, du zinc et du césium à 1,6 mm du bas de la fissure modèle.**

La détermination des épaisseurs de pellicule d'altération et du gel par le biais de ces profils s'avère délicate. Elle nécessite une délimitation fine des frontières entre la couche de phyllosilicates et le gel ainsi qu'entre le gel et le verre. La zone correspondant à l'interdiffusion est trop fine pour être caractérisée par l'intermédiaire de cette technique. Les délimitations sont permises par les observations relatives à la composition des différentes zones. L'épaisseur de la pellicule d'altération est estimée comme étant l'épaisseur analysée jusqu'à la mi-hauteur de l'intensité dans le verre de l'élément de référence, soit le bore soit le lithium (zones 1 et 2 de la Figure II - 45). Le gel, quant à lui, est déterminé par l'épaisseur de la pellicule d'altération retranchée de l'épaisseur estimée de la couche de phyllosilicates (zone 1 de la Figure II - 45).



**Figure II - 45 : profil d'intensité normalisée du zinc, du lithium à 1,6 mm du bas de la fissure modèle.**

Bien que la détermination des épaisseurs de la pellicule d'altération, ou du gel, par ce biais ne permette pas de conclure sur la prédominance d'un mécanisme de transport particulier (trop peu de points), le profil de ces épaisseurs est compatible avec un transport diffusif (voir Figure II - 46). De plus, ces épaisseurs chutent rapidement à l'intérieur de la fissure.



**Figure II - 46 : épaisseurs de la pellicule d'altération et du gel obtenues à 90 °C en eau pure au bout de 15 jours déduite du profil d'intensité du bore et du lithium obtenu par analyse ToF SIMS.**

Un coefficient de diffusion peut également être déduit des profils de concentration du lithium, en considérant le modèle de Doremus (1975). Ce dernier est basé sur le modèle de Boksay, présenté en Partie I paragraphe § 2.2.1.3. Il prend en compte un échange entre les alcalins et les espèces protonées de la solution ainsi qu'une hydrolyse du verre dont la cinétique est constante. Le coefficient de diffusion est considéré constant et égal à celui de l'espèce migrant le plus lentement. Doremus (1975) propose une évolution de ce modèle qui intègre un coefficient d'interdiffusion dépendant des concentrations en espèces diffusantes. Ce modèle reproduit le profil de la concentration d'un élément  $i$  dans la pellicule d'altération en fonction de la vitesse d'avancée du front  $a$ , de sa position  $x$ , de la concentration initiale  $C_0$  et des coefficients de diffusion de l'élément  $i$ ,  $D_i$ , et de l'espèce protonée,  $D_H$ .

$$C_i(x) = C_0 \frac{1 - e^{\frac{-ax}{D_H}}}{1 + b e^{\frac{-ax}{D_H}}} \quad \text{avec} \quad b = \frac{D_i}{D_H} - 1$$

Une régression multilinéaire sur les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $D_H$  permet d'évaluer le coefficient de diffusion de l'élément  $i$ . Le coefficient de diffusion du lithium évalué par cette méthode est de l'ordre de  $10^{-20} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  (voir Tableau II - 20). Ces valeurs sont comparables à celles déterminées par Chave (2008) dans le cas d'un échantillon altéré 250 jours à pH 10 et à 90 °C.

**Tableau II - 20: paramètres de la régression multilinéaire sur les profils de concentration de lithium obtenus par ToF SIMS.**

Position (mm)	$a$ (nm.s <sup>-1</sup> )	b	$D_H$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$D_{Li}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
1,6	$4,86 \cdot 10^{-4}$	220	$2,21 \cdot 10^{-18}$	$10^{-20}$
9	$1,53 \cdot 10^{-3}$	252	$7,07 \cdot 10^{-18}$	$2,8 \cdot 10^{-20}$
21	$6,59 \cdot 10^{-4}$	175	$1,94 \cdot 10^{-18}$	$1,1 \cdot 10^{-20}$
23	$1,2 \cdot 10^{-3}$	784	$2,75 \cdot 10^{-17}$	$3,5 \cdot 10^{-20}$

Les tests d'analyse par réflectométrie de la surface des pastilles constitutives des fissures modèles altérées en eau pure pendant 6 heures et 9 jours ne se sont pas révélés concluants.

#### 4.1.2. Fissure modèle altérée dans des solutions à pH tamponné

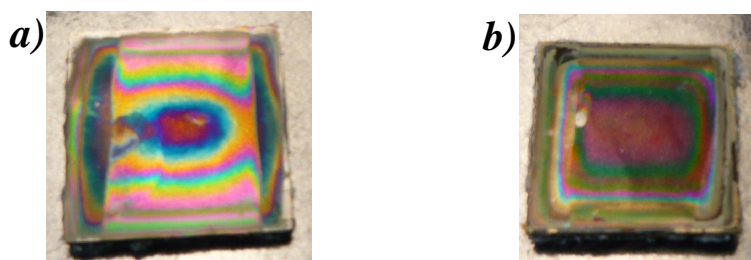
En complément des expérimentations présentées précédemment, deux fissures modèles horizontales d'ouverture 60  $\mu\text{m}$  et de 24 mm de longueur dont les faces externes, ont été protégées par du silicone, ont été altérées en solution tamponnée (voir Tableau II – 21).

**Tableau II - 21 : expérimentation sur fissures modèles d'ouverture 60  $\mu\text{m}$  et d'environ 24 mm de longueur dont les faces externes sont protégées par du silicone et maintenues horizontalement dans une solution tamponnée.**

Solution de départ	Volume de solution (ml)	Durée (jours)	pH final
Solution tampon acide borique, acide chlorhydrique et hydroxyde de sodium	70,41	302	7,83
NaOH : $3,58 \cdot 10^{-4}$ mol/l	130,05	283	8,88

Les analyses de solution se sont avérées délicates, particulièrement en solution tampon à 7,8 du fait de concentrations en bore et en sodium élevées (1000 mg/l pour chaque élément). Toutefois, à pH proche de 8, ces analyses indiquent que la vitesse d'altération globale de l'intérieur de la fissure modèle est un ordre de grandeur plus faible que la vitesse initiale.

Les observations directes de la surface d'altération au sein des fissures modèles mettent clairement en évidence une altération graduelle du centre de la pastille vers l'extérieur. Une symétrie est nettement visible par rapport au centre de la fissure modèle, caractéristique d'un transport diffusif prédominant (Figure II - 47).

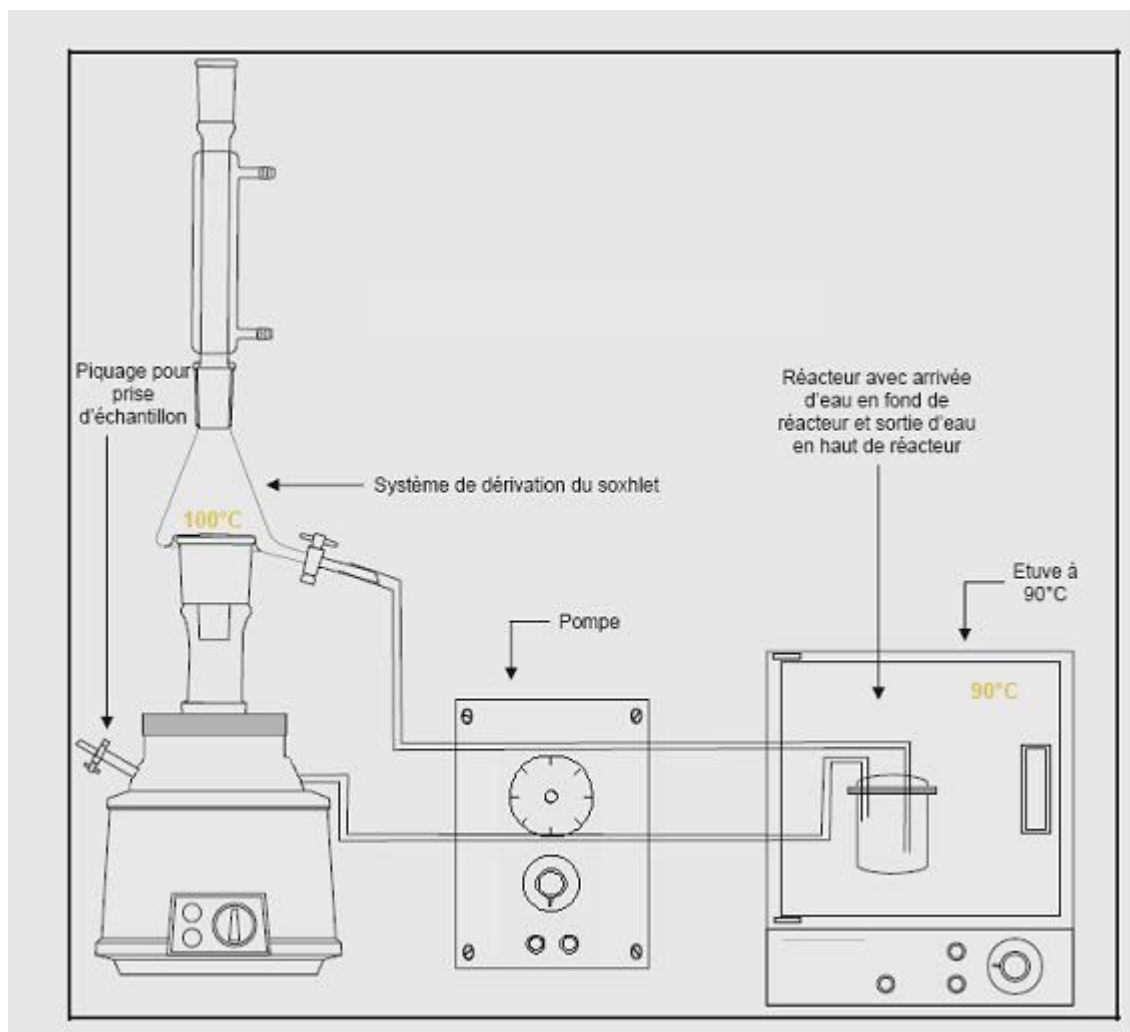


**Figure II - 47: photographies des surfaces internes des pastilles constitutives des fissures modèles altérées à pH 7,8 (a) et 9 (b).**

#### 4.2. Expérience en dynamique : une autre voie d'accélération des cinétiques d'altération

Les expérimentations en solution basique ont été choisies pour accélérer les cinétiques des réactions et rendre les épaisseurs de la pellicule d'altération observables. Un autre moyen peut être envisagé ; utiliser le principe du Soxhlet dérivé. Dans ce type de montage, un réacteur statique, placé dans une étuve, est alimenté par un Soxhlet via une pompe péristaltique (Figure II – 48). Les fissures modèles sont constituées de pastilles de verre SON 68 parallélépipédiques. L'ensemble des expérimentations est effectué à 90 °C.





**Figure II - 48 : montage de Soxhlet dérivé.**

Le Soxhlet dérivé impose un renouvellement permanent de la solution selon un débit imposé par la pompe péristaltique avec une borne maximum imposée par la puissance de chauffe de Soxhlet. L'altération est ainsi modulée suivant l'apport de la solution (le débit). Dans cette application, nous souhaitons que l'altération soit maximale ; le débit doit donc l'être. Il est fixé au maximum de la production du Soxhlet. Le montage est illustré par les photos en Figure II - 49.



**Figure II - 49 : photographie d'un montage en Soxhlet dérivé.**



L'ensemble des expérimentations réalisées est issu d'une collaboration avec Diane Madec (Madec, 2007). Le Tableau II – 22 résume les paramètres considérés ainsi que le pH au sein de l'expérimentation et l'épaisseur moyenne de la pellicule d'altération calculée par le biais des concentrations de bore en solution, en considérant comme surface, la surface totale accessible (non protégée par du silicone).



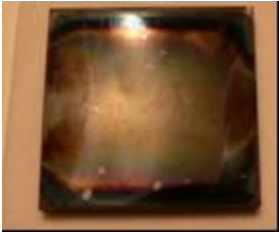
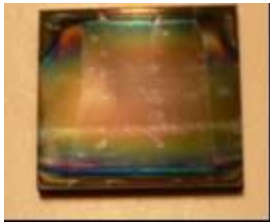
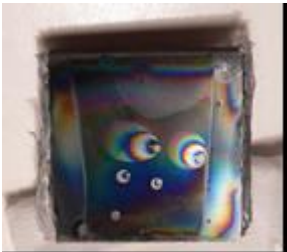
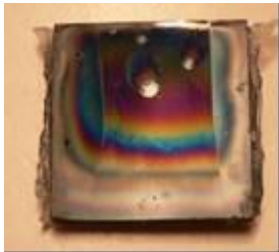


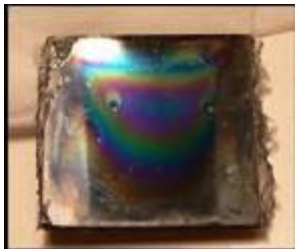

**Tableau II - 22 : paramètres des expérimentations réalisées en Soxhlet dérivé associés aux valeurs de pH, après stabilisation du système, et à l'épaisseur moyenne de la pellicule d'altération déduite des analyses en solution.**

configuration	N°	Volume (ml)	Débit (ml/h)	Taux de renouvellement (h <sup>-1</sup> )	Ouverture (μm)	Durée (jours)	Faces externes recouvertes	pH une fois le système stabilisé	Epaisseur moyenne (μm)
Horizontale	1	55,33	199,4	3,6	40	28	Oui	6,7	1,9
Horizontale	2	57,74	186,56	3,23	40	28	Non	5,1	-
Horizontale	3	55,11	247,22	4,49	205	28	Oui	7,15	4,39
Horizontale	4	46,49	237,06	5,1	520	28	Oui	6,85	2,47
Verticale	5	56	161,22	2,88	205	28	Oui	5,5	0,49
Verticale	6	54	127,1	2,35	170	28	Oui	5,35	0,91
Verticale	7	53,78	181,2	3,32	170	28	Oui	6	0,6
Horizontale	8	55,65	179,4	3,22	205	28	Oui	5,7	0,6
Horizontale	9	57,70	157,7	2,73	40	28	Non	7,15	-
Horizontale	10	55,12	132,1	2,39	40	28	Oui	5,7	0,6

Les pH mesurés sont parfois assez faibles, de l'ordre de 5, ce qui est inférieur à la valeur de pH de l'eau pure à 90 °C. A des valeurs proches de la neutralité, la mesure du pH, de surcroît en température, est délicate. Le maintien d'une valeur acide du pH est généralement imputable à la présence de silicone, relâchant de l'acide acétique en solution, excepté pour l'expérimentation 1 où le montage semble avoir été pollué. Compte tenu de ces constatations, les expériences 1, 2, 3, 6 ont été répétées (il s'agit des expériences 10, 9, 8, 7).

Les épaisseurs estimées de la pellicule d'altération, via les analyses en solution, sont caractéristiques d'épaisseurs difficiles à analyser au microscope électronique à balayage (voir Tableau II – 22, dernière colonne), car inférieures au micron.

L'observation directe des irisations au sein des fissures modèles met en évidence un comportement différent selon la configuration de la fissure, i.e. verticale ou horizontale (voir Figure II – 50). Une dissymétrie marquée est observée dans le cas des fissures modèles verticales avec une apparition de motifs en forme de vague dirigées vers le bas de l'échantillon, attestant d'un transport convectif. Elle est orientée dans le sens de la gravité. Elle appuie ainsi les conclusions déduites des expériences en solution basique.

<b>Fissure horizontale</b>		
Ouvertures : 60 $\mu\text{m}$ Faces externes recouvertes de silicone	1- 	9 - 
Ouvertures : 60 $\mu\text{m}$ Faces externes non recouvertes de silicone	2 - 	10 - 
Ouvertures : 200 $\mu\text{m}$ Faces externes recouvertes de silicone	3 - 	8 - 
Ouvertures : 520 $\mu\text{m}$ Faces externes recouvertes de silicone	4 - 	
<b>Fissure verticale</b>		
Ouvertures : 170 $\mu\text{m}$ Faces externes recouvertes de silicone	6 - 	haut bas 7 - 
Ouvertures : 205 $\mu\text{m}$ Faces externes recouvertes de silicone	5 - 	haut bas

**Figure II - 50 : photographie des irisations visibles sur la surface de la pastille constituant la partie interne de la fissure pour l'ensemble des expérimentations réalisées en Soxhlet dérivé.**

Le maintien d'un débit extérieur dans les expérimentations n'est pas neutre. Son influence sur l'altération au sein des fissures modèles d'ouverture supérieure à 60  $\mu\text{m}$  positionnées horizontalement est visible. On constate notamment l'apparition d'une légère dissymétrie pour les expérimentations effectuées sur fissures modèles d'ouverture 170  $\mu\text{m}$ , ainsi que des irisations en forme de vague au sein de la fissure modèle d'ouverture 520  $\mu\text{m}$ , dirigées du point d'entrée de la solution vers le point de sortie. Cet effet n'est pas mis en évidence dans le cas des fissures modèles verticales, où la direction du flux est orienté vers le bas de la fissure alors que la solution est injectée dans le fond du réacteur statique pour être pompée dans la partie supérieure.

Les expérimentations mises en œuvre dans des conditions où les cinétiques d'altération du verre sont accélérées, i.e. milieu basique en statique ou neutre en dynamique, mettent en évidence un mécanisme de transport convectif dans les fissures modèle verticales. Ce dernier est induit par un gradient de concentration entre l'intérieur et l'extérieur d'une fissure modèle verticale associé à la gravité. Dans ces mêmes conditions d'altération, la diffusion est le mécanisme de transport mis en jeu dans une fissure modèle horizontale.

La diffusion semble également être le vecteur de transport **prédominant** en statique dans des milieux neutres ou faiblement basiques ( $\text{pH} < 10$ ) quelle que soit la configuration de la fissure modèle, horizontale ou verticale.

Une analyse théorique visant à estimer la vitesse convective induite par la gravité dans les différents systèmes étudiés est présentée en Partie IV.

# Partie III : Vers des systèmes complexes

L'étude de l'influence du couplage chimie transport dans une fissure modèle est une première étape vers la compréhension de l'altération d'un colis de verre de type R7T7. Cette compréhension nécessite la prise en compte des paramètres extérieurs d'altération, comme un gradient thermique, du changement d'échelle pour passer d'une fissure modèle à un réseau de fissures (effet de la connectivité des fissures) ainsi que la description détaillée des processus physico-chimiques.

## 1. Thermoconvection

L'étude de l'influence d'un gradient thermique, en tant que moteur à la convection, sur l'altération dans une fissure présente deux intérêts :

- la similarité des phénomènes par rapport aux expérimentations effectuées en Partie II : la convection est induite par un gradient de densité, comme dans les expérimentations décrites en Partie II, mais celui-ci est issu d'une variation de la température et non d'un gradient de concentration associé à la gravité,
- l'apport de connaissances pour interpréter des expériences réalisées sur les colis de verre de type R7T7 en statique où un gradient thermique peut exister entre le cœur du bloc et l'intérieur du colis (voir Partie I paragraphe §3.3.2).

### 1.1. Introduction à l'écoulement convectif induit par un gradient thermique.

Une des premières études sur le transfert de chaleur par convection libre au sein d'une cavité fermée et chauffée à ses deux extrémités à deux températures différentes a été réalisée par Batchelor (1954). Elle était motivée par les problématiques d'isolation dans le bâtiment. Batchelor s'intéressait alors à des enceintes de grande hauteur par rapport à la longueur. Son travail démontre que le flux est déterminé uniquement par le nombre de Prandlt,  $Pr$ , le nombre de Rayleigh,  $Ra$ , et le rapport d'aspect  $A$ , définis par les équations suivantes :

$$Pr = \frac{\nu}{\kappa} \quad ; \quad Ra = \frac{g \cdot \alpha \cdot \Delta T \cdot h^3}{\nu \cdot \kappa} \quad ; \quad A = \frac{h}{L}$$

Avec

$\nu$  : viscosité cinématique, qui est le rapport de la viscosité dynamique,  $\eta$ , sur la densité,  $\rho$ , soit  $\eta/\rho$ .

$\kappa$  : diffusivité thermique, qui est le rapport de la conductivité thermique,  $\lambda$ , par le produit de la masse volumique,  $\rho$ , par la chaleur spécifique,  $C_p$ , soit  $\kappa = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p}$ .

$g$  : pesanteur.

$\alpha$  : coefficient de dilatation thermique

$\Delta T$  : gradient de température.

$h$  : hauteur de la cavité.

$L$  : longueur de la cavité.

Dans le cas de l'eau à 90 °C, le nombre de Prandtl vaut 1,95, puisque (Handbook, 1998):

$$\nu = 314,4 \cdot 10^{-6} / (0,96535 \cdot 10^3) = 3,257 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{et } \kappa = 675,3 \cdot 10^{-3} / (0,96535 \cdot 10^3 \times 4,2050 \cdot 10^3) = 1,663 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

L'étude théorique de Cormack *et al.* (1974) sur l'écoulement dans une cavité longue avec les extrémités chauffées différemment met en évidence l'existence d'un écoulement parallèle aux faces horizontales au centre de la cavité et non parallèle aux extrémités.

Boehrer (1997) s'intéresse à l'écoulement dans une cavité, présentant un faible rapport d'aspect A, dont les extrémités verticales sont chauffées à deux températures différentes. Il considère un fluide dont le nombre de Prandtl est supérieur à l'unité. Ce terme, A, est choisi suffisamment faible pour que les inégalités suivantes soient respectées :

$$0 < A < 0,25 \quad ; \quad Ra < A^{-12}$$

Il montre que le paramètre gouvernant le gradient thermique longitudinal et l'épaisseur de la couche d'écoulement est  $RaA^2$ . Sur la base de ce critère, il propose trois régimes : régime conductif, transitoire et convectif. Les transitions entre ces différents régimes sont caractérisées par les valeurs  $RaA^2$  de  $10^2$  et  $10^4$ . Le régime convectif correspond à la création d'une fine couche d'écoulement le long des parois horizontales dont l'épaisseur,  $\delta$ , est régie par l'équation suivante :  $\frac{\delta}{H} \approx 3,2(RaA^2)^{-\frac{1}{5}}$ . Flesselles et Pigeonneau (2004) confirment le rôle

du paramètre  $RaA^2$  pour des fluides à fort nombre de Prandtl. Ils distinguent seulement deux régimes cinématiques, contrairement à l'analyse de Boehrer fondée sur la thermique. Pour de faibles valeurs de  $RaA^2$ , le régime est défini comme conductif et la vitesse caractéristique est fournie par la relation suivante  $u_0 \approx Ra \frac{\kappa}{L}$ . En revanche, quand  $RaA^2 > 443$ , un régime convectif est atteint et une couche limite se développe. La vitesse est alors indépendante de la hauteur de la cavité et est caractérisée par la relation suivante :  $u_0 \approx (RaA^2)^{\frac{3}{5}} Ra \frac{\kappa}{L}$ .

## 1.2. Principe de l'expérimentation et formalisme mathématique

Le principe consiste à générer un transport convectif entre deux cellules contenant de l'eau maintenue à deux températures contrôlées et régulées. Les ponts entre les deux enceintes sont assurés par deux fissures modèles disposées en parallèle, d'ouverture fixe et séparées par une hauteur d'approximativement 94 mm. Ce système permet la formation d'une boucle de convection entre les deux enceintes, passant par les fissures modèles (voir Figure III – 1).

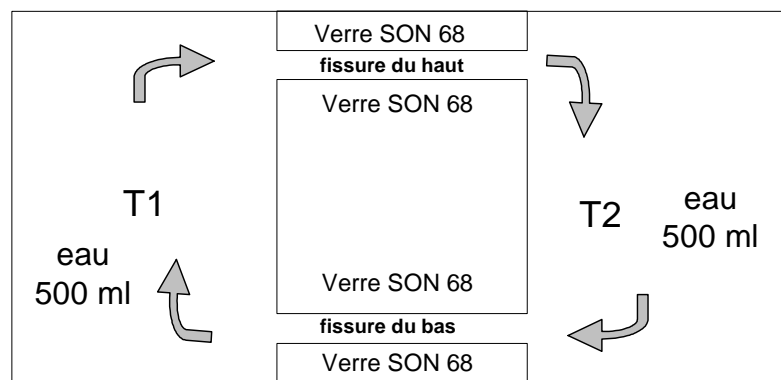


Figure III - 1 : schéma de principe des expériences de thermoconvection.  $T_1$  et  $T_2$  sont les températures imposées dans les enceintes, avec  $T_1 > T_2$ .

Le maintien d'un gradient thermique entre ces deux enceintes crée un gradient de densité, donc de pression, à l'origine d'un écoulement au sein des fissures modèles.

### 1.2.1. Description mathématique

Le régime de Stokes est considéré pour la détermination de l'écoulement dans les fissures. En effet, les effets inertiels peuvent être négligés du fait des petites dimensions des fissures modèles et de la vitesse lente du fluide (nombre de Reynolds faible). De plus, la prise en compte de l'approximation de la lubrification permet de décrire l'écoulement par la loi de Poiseuille. Dans ce cas, le profil de vitesse du fluide sur l'épaisseur de la fissure présente une forme parabolique. L'écoulement induit est défini par la longueur  $L$  et l'ouverture  $a$  des fissures modèles, la hauteur  $h$  séparant ces deux fissures ainsi que par les gradients de pression au niveau de la fissure du haut ( $p_{1h}$  et  $p_{2h}$ ) et du bas ( $p_{10}$  et  $p_{20}$ ) établis sur leur longueur (voir Figure III – 2).

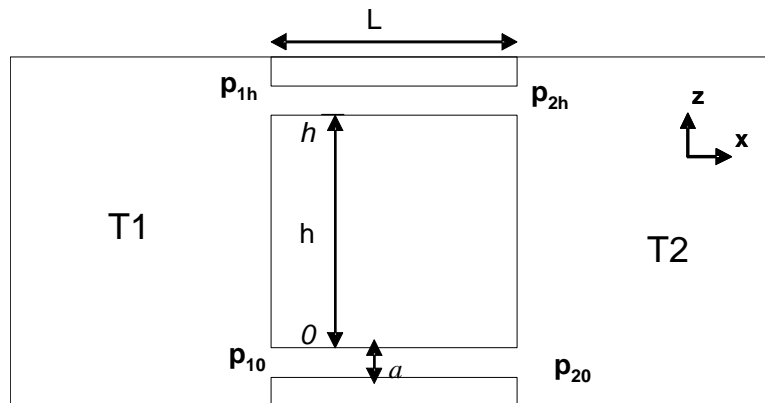


Figure III - 2 : dimension de l'appareillage de thermoconvection

#### Au sein des fissures

L'écoulement du fluide au sein des fissures est décrit par la loi cubique présentée en Partie II paragraphe § 1.1.3.

Le débit linéaire d'un fluide de viscosité dynamique  $\mu$  induit par un gradient de pression  $\Delta P$  au sein d'une fissure modèle d'ouverture  $a$  et de longueur  $L$  est défini par l'équation Eq. II – 6 :

$$\text{Débit} = Q_L = \int_0^a u_{x_1} dx_2 = - \frac{\Delta P a^3}{12 \mu L}$$

La viscosité du fluide est considérée constante dans les fissures modèles, i.e. les variations liées au gradient de température et de concentration sont suffisamment faibles pour être négligées.

#### Dans les enceintes

La température au sein des enceintes est considérée homogène. Le fluide satisfait à l'équation fondamentale de l'hydrostatique :

$$-\Delta P + \rho g = 0$$

Avec

$\rho$  : masse volumique, dépendant de la température  $T$  ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

$g$  : pesanteur ( $9.81 \text{ m.s}^{-2}$ ).

### Au sein du système

Dans l'enceinte maintenue à la température  $T_1$ , le gradient de pression établi sur la hauteur séparant les deux fissures est égal à :

$$\Delta p = \rho(T_1) g \quad \text{ou} \quad p_{10} - p_{1h} = \rho(T_1) g h$$

Dans l'enceinte maintenue à la température  $T_2$ , le gradient de pression établi sur la hauteur séparant les deux fissures est égal à :

$$\Delta p = \rho(T_2) g \quad \text{ou} \quad p_{20} - p_{2h} = \rho(T_2) g h$$

Dans la fissure du haut, le gradient de pression entre l'entrée et la sortie de la fissure est décrit par la relation suivante :

$$p_{2h} - p_{1h} = - \frac{12 \mu L Q_L}{a^3}$$

Le gradient de pression peut encore être écrit comme :

$$p_{1h} - p_{2h} = G Q_L \quad \text{Eq. III- 1}$$

Avec  $G = \frac{12 \mu L}{a^3}$  : la résistance hydraulique.

Dans la fissure du bas, le gradient de pression entre l'entrée et la sortie de la fissure est décrit par la relation suivante :

$$p_{20} - p_{10} = G Q_L \quad \text{Eq. III - 2}$$

En sommant les équations Eq. III – 1 et Eq. III – 2 , on obtient :

$$\begin{aligned} p_{1h} - p_{2h} + p_{20} - p_{10} &= 2 G Q_L \\ p_{1h} - p_{10} + p_{20} - p_{2h} &= 2 G Q_L \\ - \rho(T_1) g h + \rho(T_2) g h &= 2 G Q_L \end{aligned}$$

Ainsi, le débit linéaire ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) établi au sein des fissures modèles d'ouverture  $a$  (m), de longueur  $L$  (m) et séparées d'une hauteur  $h$  (m), traversées par un fluide de viscosité dynamique  $\mu$  ( $\text{kg}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) sous l'effet d'un gradient de densité ( $\text{kg}.\text{m}^{-3}$ ), est défini par la relation suivante :

$$Q_L = \frac{g h}{2 G} [\rho(T_2) - \rho(T_1)] = \frac{g h a^3}{24 \mu L} [\rho(T_2) - \rho(T_1)] \quad \text{Eq. III - 3}$$

Dans le cas d'une fissure lisse, le profil de la vitesse suivant l'ouverture présente une forme parabolique. Néanmoins, on peut tirer de l'équation Eq. III – 3 une vitesse moyenne homogène  $U$  ( $\text{m}.\text{s}^{-1}$ ) :

$$\text{Débit} = \int_0^e u_z dx = \int_0^e u_{\text{moyen}} dx = U \int_0^e dx = U a = \frac{g h a^3}{24 \mu L} [\rho(T_2) - \rho(T_1)]$$

donc :

$$U = \frac{g h a^2}{24 \mu L} [\rho(T_2) - \rho(T_1)] \quad \text{Eq. III- 4}$$

Il est à noter que la vitesse est proportionnelle à l'ouverture au carré, à la variation de la température (cf paragraphe § 1.2.2) et inversement proportionnelle à la longueur.

### 1.2.2. Détermination des données fixes du problème

- Coefficient de dilatation thermique

La variation de densité, induite par un gradient de température ( $T_2 - T_1$ , avec  $T_1 > T_2$ ), s'exprime en fonction du coefficient de dilatation volumique du fluide  $\alpha$  :

$$[\rho(T_2) - \rho(T_1)] = \frac{d\rho}{dT} (T_2 - T_1) = -\alpha(T_2 - T_1) = \alpha(T_1 - T_2)$$

Une régression linéaire effectuée sur la masse volumique de l'eau entre 75 °C et 100 °C a permis de déterminer le coefficient de dilatation volumique pour l'eau dans cette gamme de température (voir Figure III – 3). Ce dernier est égal à  $0,6596 \text{ kg.m}^{-3}.\text{°C}^{-1}$ .

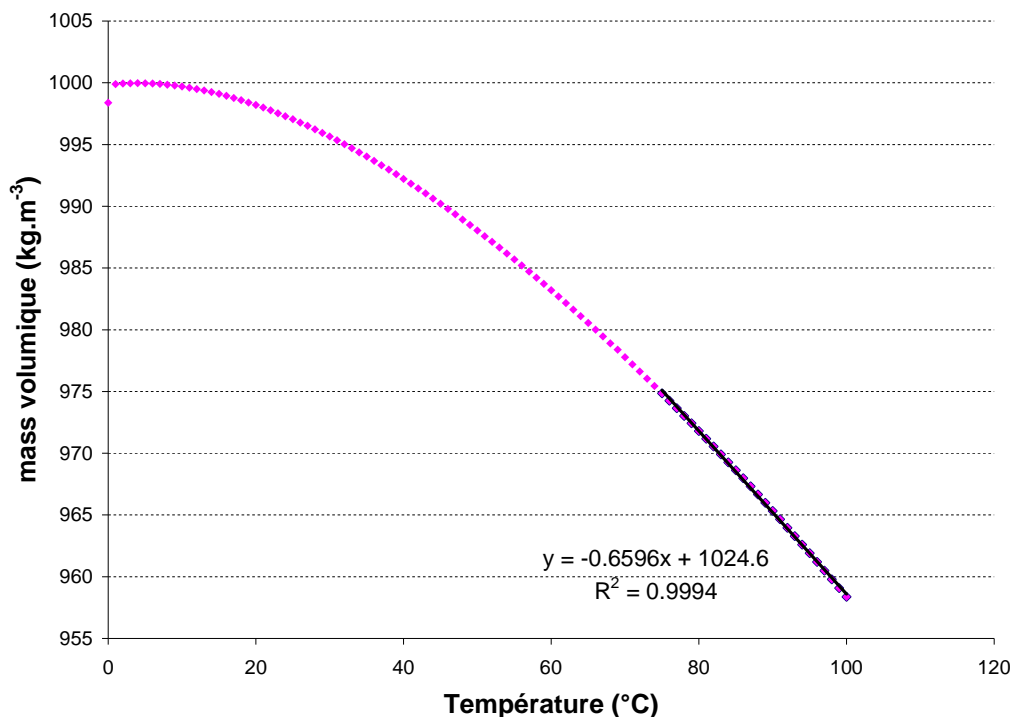


Figure III - 3 : masse volumique de l'eau en fonction de la température. Données issues du HandBook (1998).

- Viscosité dynamique

Compte tenu des faibles variations de température imposées, la viscosité est considérée constante. Nous utilisons celle de l'eau à 90 °C soit  $314,5 \text{ } \mu\text{Pa s}$  (Handbook, 1998).

### 1.2.3. Considération préliminaire

Les équations Eq. III – 3 et Eq. III – 4 permettent d'évaluer la vitesse moyenne pour les différentes expérimentations réalisées (voir Tableau III - 1)

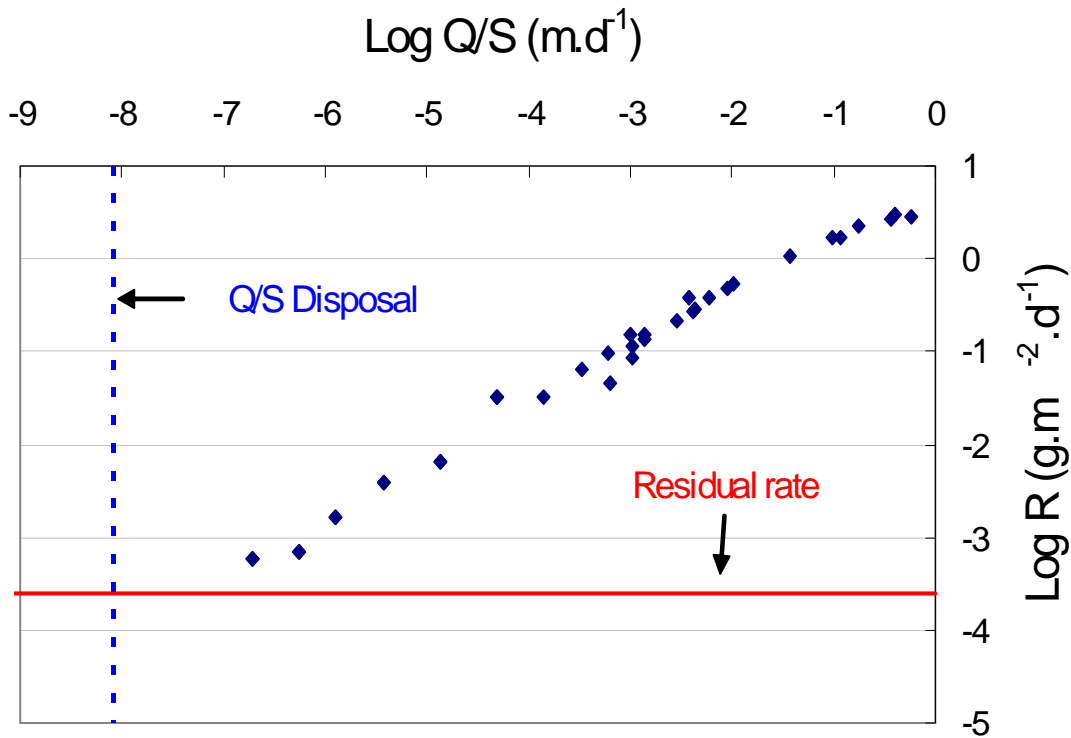


**Tableau III - 1 : valeur théorique de la vitesse moyenne du fluide et du débit linéaire au sein de fissures modèles de longueur 24 mm séparées par une hauteur de 94 mm, induit par un gradient thermique de 5 °C.**

ouverture de la fissure (μm)	$v_{\text{moyen}} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	Débit linéaire (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
40	$2,69 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-9}$
60	$6,04 \cdot 10^{-5}$	$3,63 \cdot 10^{-9}$
80	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$8,60 \cdot 10^{-7}$
200	$6,72 \cdot 10^{-4}$	$1,34 \cdot 10^{-7}$

Il est intéressant de rapprocher ces données des résultats obtenus dans des expérimentations en débit. Dans ce type d'expérimentation, la solution au contact du verre, présent sous forme de poudre ou de pastille, est renouvelée en continu via une pompe péristaltique. Ces expérimentations sont caractérisées par le débit surfacique, et non par le rapport surface sur volume qui n'a ici aucun sens.

L'effet du débit sur la cinétique d'altération a été défini, via une large gamme d'expérimentation (Lartigue, 2005 pour une synthèse). Le paramètre clé est le rapport du débit sur la surface réactive (m.j<sup>-1</sup>). Sa relation à la vitesse d'altération est décrite en Figure III – 4.



**Figure III - 4 : vitesse d'altération, R en m.j<sup>-1</sup>, en fonction du débit surfacique, Q/S en g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>. « Q/S Disposal » et « Residual rate », sur la figure, représentent respectivement le débit réaliste en stockage et la vitesse résiduelle mesurée en statique (Gin *et al.*, 2005).**

Les expériences de thermoconvection peuvent, dans une certaine mesure, être assimilées aux expérimentations en débit, compte tenu du volume important de solution. Le rapport du débit sur la surface réactive est alors caractérisé par le débit linéaire (m.s<sup>-1</sup>) et la longueur L (m) :

$$Q/S = \frac{Q_L}{2L}$$

**Tableau III - 2 : données de comparaison avec les expériences en débit**

ouverture de la fissure ( $\mu\text{m}$ )	Q/S ( $\text{m/j}$ )	$V_{\text{altération}}$ ( $\text{g/m}^2/\text{j}$ )	épaisseur de verre altéré par jour ( $\mu\text{m/j}$ )	Pe	Re
<b>40</b>	$1,93 \cdot 10^{-3}$	<b>0,15</b>	0,05	1,07	$3,42 \cdot 10^{-3}$
<b>60</b>	$6,53 \cdot 10^{-3}$	<b>0,28</b>	0,10	3,6	$1,15 \cdot 10^{-3}$
<b>80</b>	$1,55 \cdot 10^{-2}$	<b>0,35</b>	0,13	8,6	$2,73 \cdot 10^{-2}$
<b>200</b>	$2,42 \cdot 10^{-1}$	<b>0,4</b>	0,14	134	$4,27 \cdot 10^{-1}$

Cette approche permet d'obtenir un ordre de grandeur concernant la cinétique d'altération. Elle indique que :

- l'épaisseur de pellicule d'altération obtenue, pour une ouverture de fissure variant de 40 à 200  $\mu\text{m}$ , devrait être de l'ordre de quelques microns au bout d'un mois d'expérimentation.
- des expérimentations à des ouvertures plus importantes que 200  $\mu\text{m}$  devraient être le reflet du même couplage chimie transport (atteinte du plateau au niveau de la vitesse d'altération, voir Figure III – 7).

#### **1.2.4. Appareillage**

La réalisation de ce type d'expérimentation a nécessité la conception et la fabrication d'un appareillage spécifique (Figure III – 5).



**Figure III - 5 : vue d'ensemble de l'appareillage de thermoconvection.**

Il est constitué de trois parties distinctes (voir Figure III – 6) :

- deux enceintes latérales en acier inoxydable, maintenues à une température fixe par le biais d'une double enveloppe. Le choix d'une double enveloppe s'est imposé pour maintenir une température homogène dans chacune des enceintes. Les enceintes latérales sont isolées de l'extérieur par de la laine de verre. Le fluide caloporteur est de l'huile chauffée dans un bain thermostaté LAUDA®. La température est régulée dans le bain et contrôlée par le biais de sondes platines Pt100® dans chaque enceinte en trois points : deux dans l'eau et un dans le fluide caloporteur,
- une enceinte centrale, en Peek, contenant les deux fissures modèles séparées par un plot en téflon. Le Peek (PolyEthylEtherKetone) est un thermoplastique choisi pour ses bonnes performances en terme d'inertie chimique, d'isolation thermique et d'adhérence. Cette pièce est formée de deux morceaux pour faciliter l'introduction des

fissures modèles dans cette enceinte (Figure III -7). L'étanchéité est assurée par du silicone. Dans ce cas, le silicone n'acidifie quasiment pas la solution dans les enceintes externes du fait du très grand volume d'eau.

L'ensemble des trois pièces est assemblé par des boulons et écrous. L'étanchéité au niveau des jointures est garantie, là encore, par du silicone.

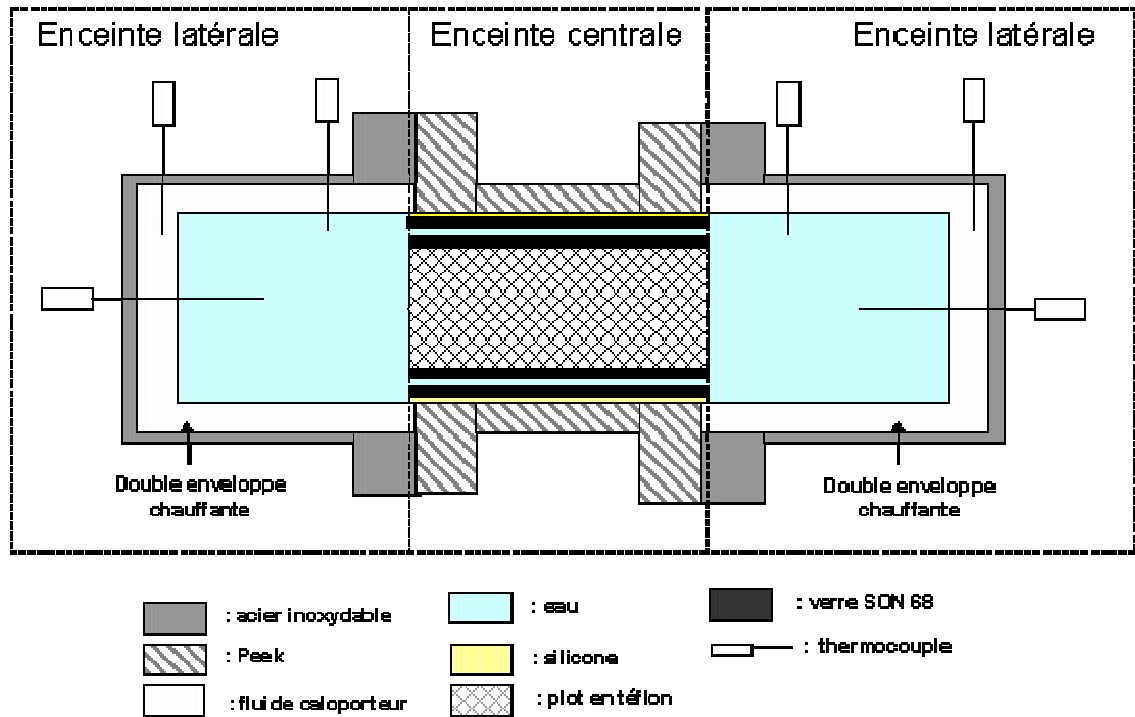


Figure III - 6 : schéma de principe de l'expérience de thermoconvection (les dimensions ne sont pas respectées).

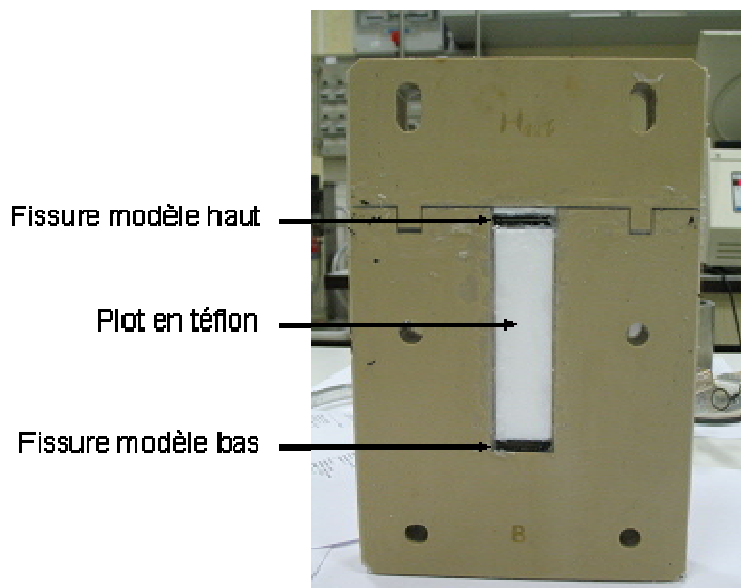


Figure III - 7 : enceinte centrale montée contenant deux fissures modèles séparées par un plot en téflon, après une expérimentation.

## 1.3. Expérimentation

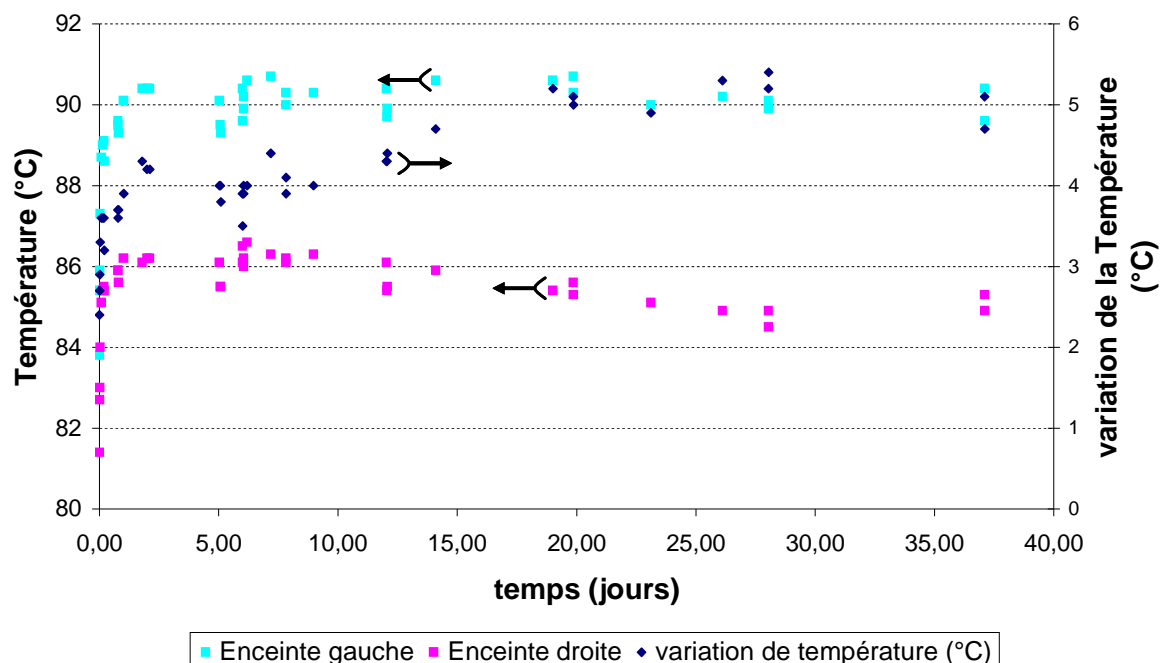
### 1.3.1. Paramètres d'expérimentation

Les expérimentations réalisées correspondent aux gammes d'ouvertures présentées et discutées au paragraphe §1.2.3 (voir Tableau III – 3).

**Tableau III - 3 : paramètres d'expérimentations étudiés dans l'appareillage de thermoconvection.**

Référence	Ouverture (μm)	Durée (jours)	Température Enceinte droite (°C)	Température Enceinte gauche (°C)	ΔT (°C)	Remarque
Therm1	60	44	86 – 85 ± 0,5	89,4 ± 1,6	4 – 5 ± 0,5	-
Therm2	80	36	86,5 ± 1,4	91,6 ± 1,5	5 ± 0,6	-
Therm3	200	28	87 ± 1	91 ± 1	4 ± 1	Fuite : Arrêt de l'expérimentation
Therm4	40	4	87 ± 1	96 ± 1	4 ± 1	Fuite : Arrêt de l'expérimentation
Therm5	200	37	86,4 ± 0,6	91,4 ± 0,5	5 ± 1	-

Au cours de la première expérimentation, le gradient de température initialement de 4 °C pendant les dix premiers jours a augmenté lentement jusqu'à se stabiliser à 5 °C au vingtième jour. Cette évolution est portée par la variation de la température dans une seule enceinte, i.e. l'enceinte gauche, la température dans l'autre enceinte étant restée constante au cours de l'expérimentation (voir Figure III - 8).



**Figure III - 8 : évolution des températures (associée à l'axe des ordonnées à gauche) et de la variation de la température (associée à l'axe des ordonnées à droite) dans l'expérience Therm1. Les flèches indiquent l'axe associé aux données représentées.**

Exceptée cette expérimentation, le gradient thermique est resté stable, aux incertitudes près. Une fuite au niveau de l'enceinte centrale au cours de l'expérimentation notée Therm4 a contraint à son arrêt au bout de quatre jours. La collecte de la solution indique que cette fuite

était récente et que la fissure modèle supérieure n'a pas été mise à sec. L'expérimentation réalisée sur une ouverture de 200 µm a également subi une fuite qui nous a conduit à la recommencer. Cette nouvelle expérience renseigne également sur la reproductibilité des résultats, au moins sur les premières échéances.

Dans chaque expérience, une évaluation de la vitesse convective a été réalisée par le biais d'un traceur KCl à 3 mol/l. Ce dernier est introduit dans l'enceinte gauche, la plus chaude, et suivi dans les deux enceintes. Les évolutions des concentrations en chlore et en potassium dans les deux enceintes renseignent sur la vitesse moyenne au sein de la fissure. Cette vitesse est déterminée en prenant en compte les évolutions dans la cellule droite (initialement exempte de traceur), en considérant que la concentration en traceur alimentant cette enceinte est constante (concentration dans l'enceinte gauche constante). Dans ce cas, la variation de concentration en élément dans l'enceinte droite est exprimée par l'expression suivante :

$$\Delta C_{droite,i} = \frac{U \cdot V_{fissure}}{L \cdot V_{enceinte}} \Delta t \cdot C_{gauche\ moyen,i} = \frac{U \cdot L' \cdot a}{V_{enceinte}} C_{gauche\ moyen,i} \cdot \Delta t \quad \text{Eq. III - 5}$$

Avec

$\Delta C_{droite,i}$  : variation de concentration dans l'enceinte droite de l'élément  $i$  (mg/l).

$i$  : l'élément considéré ; chlore ou potassium.

$U$  : vitesse de convection (m.s<sup>-1</sup>).

$L'$  : largeur de la fissure modèle égale à 24 mm (m).

$a$  : ouverture (m).

$V_{enceinte}$  : volume de l'enceinte droite (l).

$\Delta t$  : temps (jours).

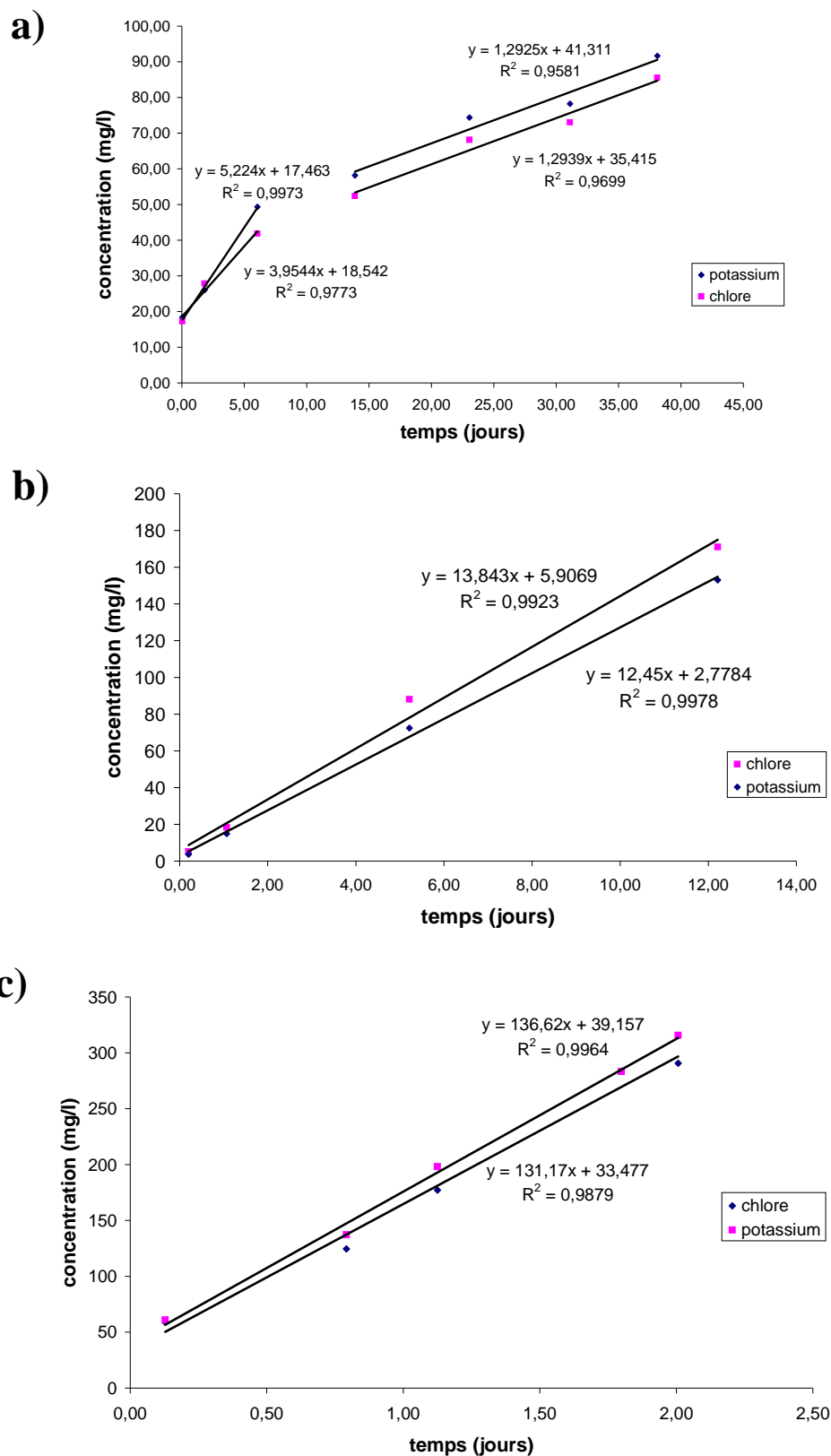
$C_{gauche\ moyen,i}$  : concentration moyenne dans l'enceinte gauche de l'élément  $i$  au cours de  $\Delta t$  (mg/l).

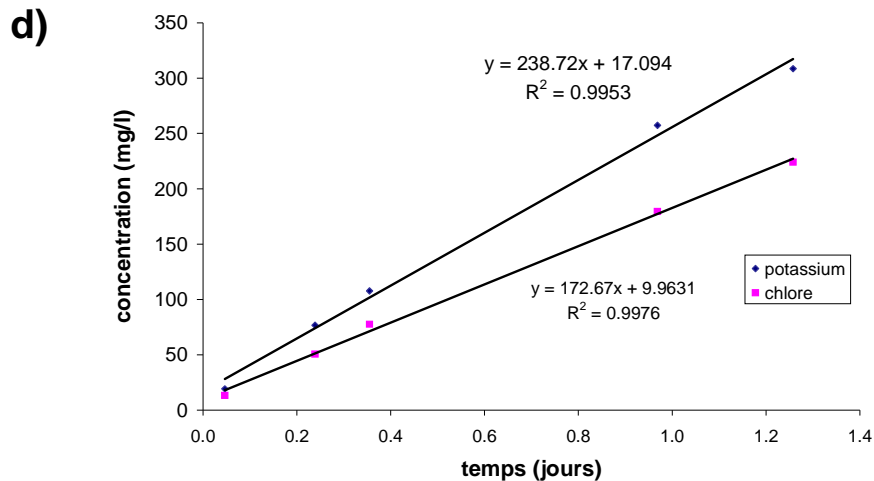
L'utilisation de cette expression nécessite que la concentration dans la cellule de gauche n'évolue pas trop par rapport à la valeur moyenne sur l'échelle de temps considérée. Le Tableau III – 4 présente les vitesses de convection déduites de l'expression Eq. III – 5, ainsi que la concentration de l'élément traceur considéré dans l'enceinte gauche associé à la variation de cette valeur. Cette dernière est acceptable (au maximum de 15 %).

**Tableau III - 4 : concentration des éléments traceurs (chlore et potassium) dans l'enceinte gauche utilisée pour estimer la vitesse de convection, ainsi que cette vitesse.**

Enceinte	Gauche		Droite	Gauche		Droite
Référence	Concentration chlore		Vitesse déduite du chlore (m.s <sup>-1</sup> )	Concentration potassium		Vitesse déduite du potassium (m.s <sup>-1</sup> )
	valeur (mg/l)	variation (%)		valeur (mg/l)	variation (%)	
Therm1 (0 – 10 j)	918	5	1,7 10 <sup>-5</sup>	1084	10	1,9 10 <sup>-5</sup>
Therm1 (15 – 40j)	834	5	6,2 10 <sup>-6</sup>	995	7	5,2 10 <sup>-6</sup>
Therm2	941	14	3,8 10 <sup>-5</sup>	990	15	4,4 10 <sup>-5</sup>
Therm3	690	12	1,8 10 <sup>-4</sup>	765	11	1,7 10 <sup>-4</sup>
Therm5	634	11	3,3 10 <sup>-4</sup>	802	15	3,6 10 <sup>-4</sup>

Les régressions linéaires effectuées sur les concentrations en éléments traceurs sont effectuées sur des échelles de temps s'échelonnant entre 40, 12, 2 et 1,3 jours pour respectivement Therm1, Therm2, Therm3 et Therm5 (voir Figure III – 9).





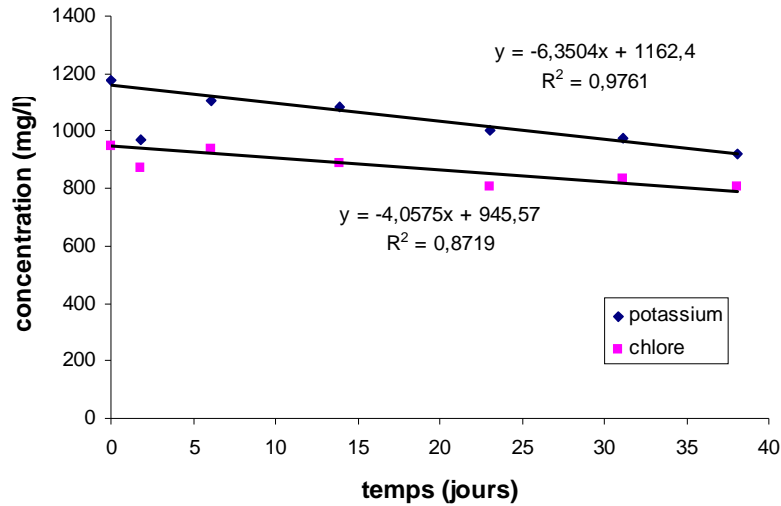
**Figure III - 9 : régression linéaire sur l'évolution des concentrations en éléments traceurs dans l'enceinte droite des expériences Therm 1 (a), Therm 2 (b), Therm3 (c) et Therm 5 (d).**

Cette même analyse a été effectuée en considérant la diminution de concentration en éléments traceurs dans l'enceinte gauche. La vitesse est déduite d'une équation équivalente à Eq. III – 5.

**Tableau III - 5 : vitesses convectives déduites de l'augmentation des concentrations en éléments traceurs (chlore et potassium) dans l'enceinte droite comparées à celles issues d'une analyse de la décroissance des concentrations en éléments traceurs dans l'enceinte gauche.**

Enceinte	Droite	Gauche	Droite	Gauche
Référence	Vitesse déduite du chlore ( $\text{m.s}^{-1}$ )	Vitesse déduite du chlore ( $\text{m.s}^{-1}$ ) – coefficient de régression linéaire	Vitesse déduite du potassium ( $\text{m.s}^{-1}$ )	Vitesse déduite du potassium ( $\text{m.s}^{-1}$ ) – coefficient de régression linéaire
Therm1	$1,7 \cdot 10^{-5} / 6,2 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$ 0,8719	$1,9 \cdot 10^{-5} / 5,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$ 0,9761
Therm2	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$ 0,9884	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$ 0,9961
Therm3	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$ 0,9952	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$ 0,9761
Therm5	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$ 0,8874	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$ 0,4

Les vitesses issues de l'analyse de la diminution des concentrations en éléments traceurs dans l'enceinte gauche sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par le suivi des traceurs dans l'enceinte droite (voir Tableau III – 5). Notons que la vitesse déduite de l'évolution du potassium dans l'enceinte gauche n'est pas fiable (coefficient de régression de 0,4 en rouge dans le Tableau III – 5). Par ailleurs, on constate une différence d'un facteur 2 pour l'expérience Therm2. Le suivi des traceurs dans l'enceinte gauche pour l'expérience Therm1 ne met pas en évidence de variation de la vitesse au cours du temps (voir Figure III – 10) et confirme la vitesse convective déduite du suivi des traceurs dans l'enceinte droite entre 0 et 10 jours. De plus, le même facteur 2 est retrouvé entre les expérimentations Therm3 et Therm5, présentant une ouverture similaire ( $200 \mu\text{m}$ ) et une variation de température proche.



**Figure III - 10 : régression linéaire sur l'évolution des concentrations en éléments traceurs dans l'enceinte gauche de l'expérience Therm 1. Les deuxièmes points n'ont pas été intégrés à la régression linéaire.**

Une autre manière d'estimer la vitesse, de façon plus rigoureuse, est de prendre en compte la variation de la concentration dans l'enceinte gauche ainsi que le flux de sortie de l'enceinte droite. Dans ce cas, elle serait définie par l'expression Eq. III – 6 :

$$\frac{C_{droite,i}(t+1) - C_{droite,i}(t)}{C_{gauche,i}(t) - C_{droite,i}(t)} = \frac{U \cdot L \cdot a}{V_{enceinte}} \Delta t \quad \text{Eq. III – 6}$$

Avec

$C_{droite,i}(t+1)$  : concentration dans l'enceinte droite de l'élément  $i$  à l'instant  $t+1$  (mg/l)

$C_{droite,i}(t)$  : concentration dans l'enceinte droite de l'élément  $i$  à l'instant  $t$  (mg/l)

$C_{gauche,i}(t)$  : concentration dans l'enceinte gauche de l'élément  $i$  à l'instant  $t$  (mg/l)

L'emploi de l'expression Eq. III – 6 suppose, tout de même, que la variation de concentration au sein de l'enceinte gauche varie peu entre les échéances  $t$  et  $t+1$ . Il n'a été possible d'appliquer l'expression Eq. III 6 qu'aux expérimentations Therm2 et Therm5, où les données l'ont permis. Les résultats issus des ces expérimentations Therm2 et Therm5 sont répertoriés respectivement dans le Tableau III – 6 et dans le Tableau III – 7.

**Tableau III - 6 : vitesse de convection déduite des concentrations en éléments traceurs en prenant en compte une évolution de la concentration dans l'enceinte gauche et la rétroaction du flux de l'enceinte droite vers l'enceinte gauche de l'expérience Therm2.**

Eléments traceurs	Vitesse expérimentale (m.s <sup>-1</sup> )	Coefficient de régression
Chlore	5,7 10 <sup>-5</sup>	0,9973
Potassium	4,9 10 <sup>-5</sup>	0,996

**Tableau III - 7 : vitesse de convection déduite des concentrations en éléments traceurs en prenant en compte une évolution de la concentration dans l'enceinte droite et la rétroaction du flux de l'enceinte gauche vers l'enceinte droite de l'expérience Therm5.**

Eléments traceurs	Vitesse expérimentale (m.s <sup>-1</sup> )	Coefficient de régression
Chlore	1,2 10 <sup>-4</sup>	0,9453
Potassium	1,3 10 <sup>-4</sup>	0,8863



Compte tenu de la précision des mesures, les vitesses obtenues en considérant l'équation Eq. III – 6 sont équivalentes à celles issues de l'équation Eq. III – 5, en considérant l'évolution des concentrations en traceurs dans l'enceinte droite, pour les expérimentations Therm2 et Therm5. L'ensemble de ces résultats donne un ordre de grandeur de la vitesse convective pour les différentes expérimentations effectuées.

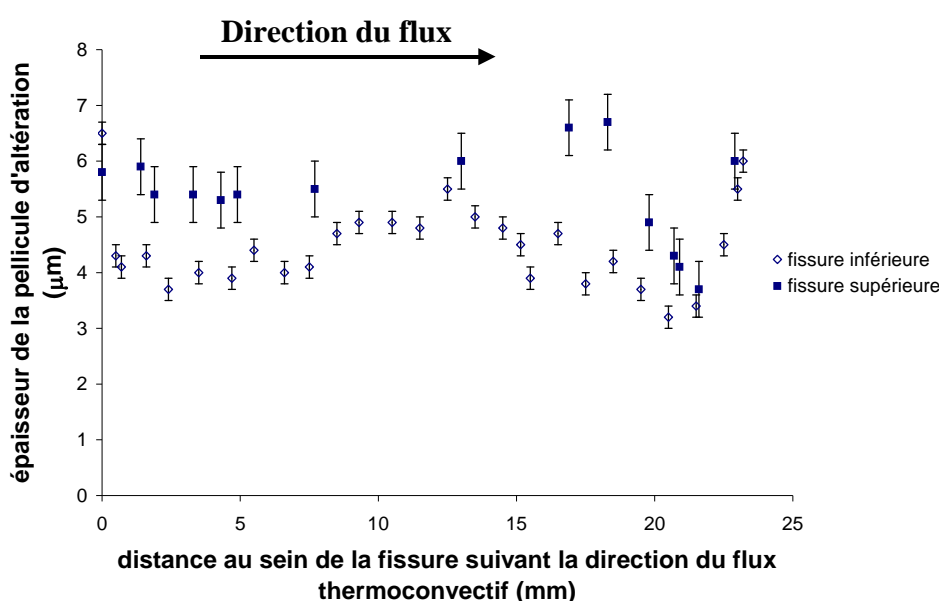
**Tableau III - 8 : comparaison de la vitesse convective moyenne déduite des évolutions des concentrations en traceurs dans l'enceinte droite avec la valeur théorique.**

Référence	Ouverture ( $\mu\text{m}$ )	Vitesse expérimentale ( $\text{m.s}^{-1}$ )	Vitesse théorique ( $\text{m.s}^{-1}$ )
Therm 1	60	$1,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-5} / 5,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$	$6,04 \cdot 10^{-5}$
Therm 2	80	$4,1 \pm 0,3 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$
Therm 3	200	$1,75 \pm 0,05 \cdot 10^{-4}$	$6,72 \cdot 10^{-4}$
Therm 4	40	Indisponible	$2,69 \cdot 10^{-5}$
Therm 5	200	$3,45 \pm 0,15 \cdot 10^{-4}$	$6,72 \cdot 10^{-4}$

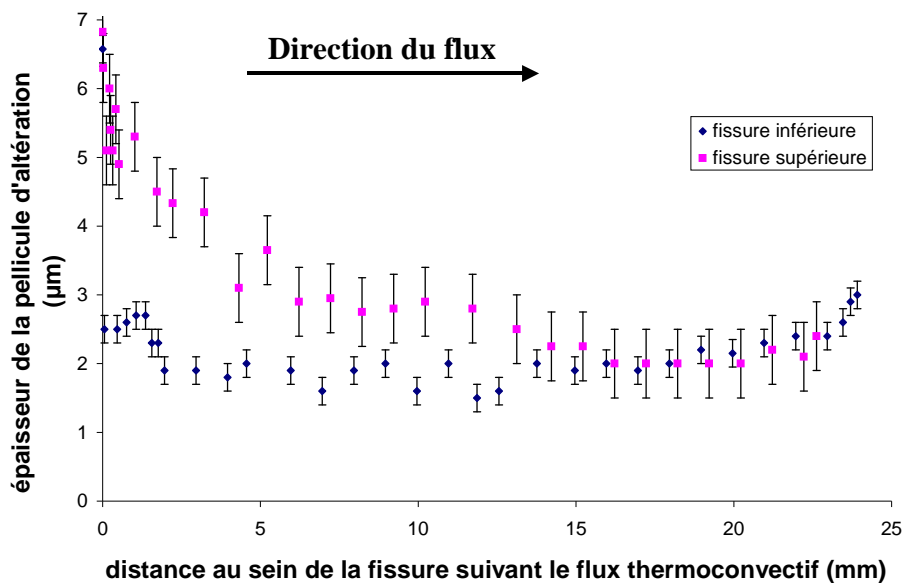
La comparaison entre les vitesses de thermoconvection déduites de l'étude de l'évolution des concentrations des éléments traceurs dans l'enceinte droite avec les valeurs théoriques (cf paragraphe § 1.2.3) met en évidence une différence d'un facteur 2 à 3 environ (voir Tableau III – 8), notamment expliquée par les biais expérimentaux (inexactitude sur la mesure de l'ouverture, variation de la température...).

### 1.3.2. Caractérisation du solide

L'étude de l'épaisseur de la pellicule d'altération générée au sein de la fissure modèle rencontre les mêmes difficultés que celles décrites pour des fissures modèles altérées en statique et dynamique en eau pure (cf. Partie II paragraphe § 3). Dans la mesure où la vitesse convective imposée dans ces expérimentations induit une cinétique d'altération plus importante qu'en statique, il a été possible pour certaines, Therm1 et Therm3, d'évaluer l'évolution de l'épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure (voir Figure III – 11 et III – 12).



**Figure III - 11 : mesure MEB de la pellicule d'altération au sein de la fissure dans la direction du flux convectif imposé pour l'expérimentation Therm1 (60  $\mu\text{m}$  d'ouverture de fissure, 44 jours).**

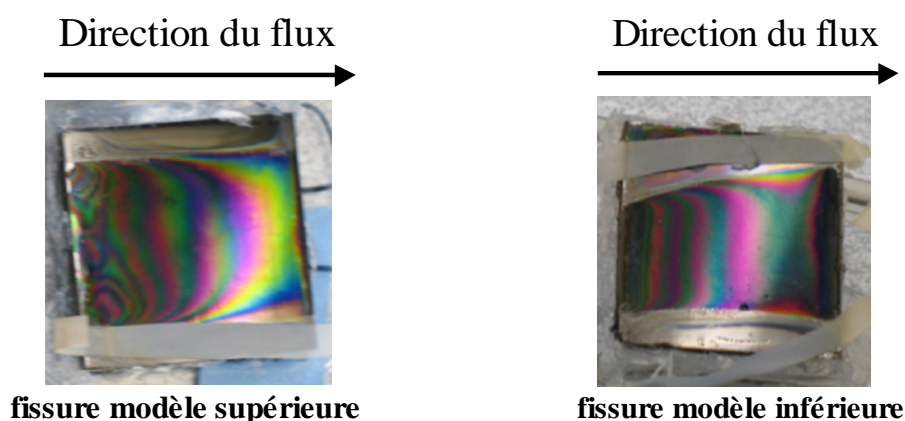


**Figure III - 12 : mesure MEB de la pellicule d'altération au sein de la fissure dans la direction du flux convectif imposé pour l'expérimentation Therm3 (200 μm d'ouverture de fissure, 28 jours).**

Ces analyses montrent la variation de l'altération au sein de la fissure pour les fissures modèles inférieure et supérieure. Elles tendraient également à indiquer que l'altération au sein de la fissure modèle supérieure en entrée de fissure, pour le flux, est plus importante que dans la fissure modèle inférieure. Notons la correspondance entre les mesures de l'épaisseur de la pellicule d'altération effectuées sur l'expérience Therm1 et l'estimation de l'épaisseur moyenne déduite des expérimentations en débit ( $0,1 \mu\text{m.j}^{-1} \times 44 \text{ j} = 4,4 \mu\text{m}$ ).

Pour l'expérimentation Therm2 réalisée sur une fissure modèle inférieure de 80 μm d'ouverture et pour une échéance de 36 jours, l'épaisseur de la pellicule d'altération est d'approximativement 7 μm vers les bords et de l'ordre du micron au sein de la fissure.

L'impact du transport thermoconvectif induit par ce gradient de concentration est clairement mis en évidence par des observations directes (voir Figure III – 13 à 17), excepté sur les surfaces des fissures modèles d'ouverture 40 μm altérées seulement 4 jours (Figure III – 16). Les irisations, qui sont des marques de l'altération en lumière polychromatique, indiquent nettement une vitesse convective cohérente avec la position de la fissure dans l'appareillage : dans la fissure modèle supérieure le flux se dirige de l'enceinte gauche, à plus haute température, vers l'enceinte droite, la plus froide et inversement pour la fissure modèle inférieure.



**Figure III - 13 : photographies d'une des deux pastilles constituant les fissures modèles supérieure et inférieure d'ouverture 60 μm altérés 44 jours sous un gradient de 4 à 5 °C (Therm1).**

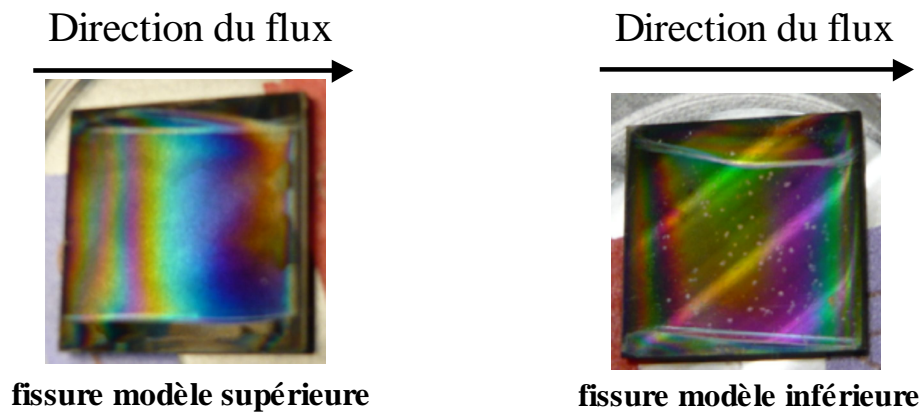


Figure III - 14: photographies d'une des deux pastilles constituant les fissures modèles supérieure et inférieure d'ouverture 80  $\mu\text{m}$  altérées 36 jours sous un gradient de 5  $^{\circ}\text{C}$  (Therm2).

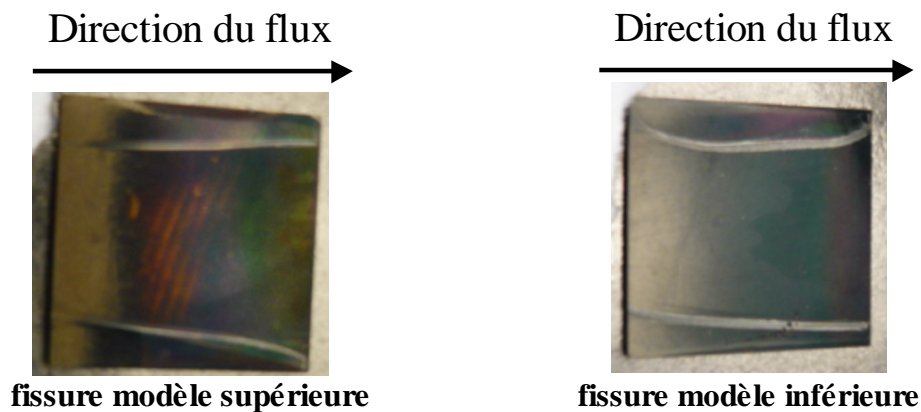


Figure III - 15: photographies d'une des deux pastilles constituant les fissures modèles supérieure et inférieure d'ouverture 200  $\mu\text{m}$  altérées 28 jours sous un gradient de 4  $^{\circ}\text{C}$  (Therm3).

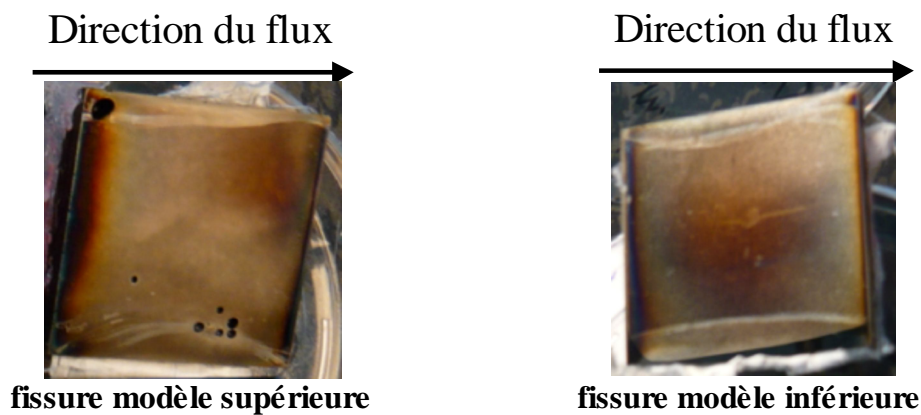
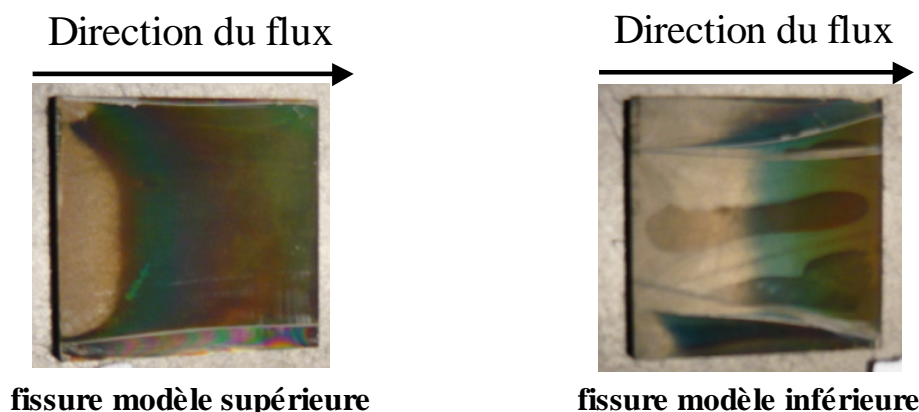


Figure III - 16: photographies d'une des deux pastilles constituant les fissures modèles supérieure et inférieure d'ouverture 40  $\mu\text{m}$  altérées 4 jours sous un gradient de 4  $^{\circ}\text{C}$  (Therm4).



**Figure III - 17: photographies d'une des deux pastilles constituant les fissures modèles supérieure et inférieure d'ouverture 200  $\mu\text{m}$  altérées 37 jours sous un gradient de 5  $^{\circ}\text{C}$  (Therm5).**

La mise en place d'un appareillage dédié à l'altération d'une fissure modèle sous un effet thermo-convectif (induit par un gradient thermique) met en évidence un couplage fort entre la chimie et le transport. Ce dernier se traduit par des irisations orientées dans le sens de l'écoulement, nettement observables visuellement sur des échantillons altérés au moins 1 mois. Mais la faible épaisseur d'altération rend difficile la caractérisation de cette couche par microscope électronique à balayage.

## 2. Interconnectivité

Un réseau de fissures est un ensemble de fissures connectées entre elles, se nourrissant les unes et les autres des éléments relâchés en leur sein. L'altération dans une fissure constitutive d'un réseau dépend de sa place dans le réseau de fissures.

### 2.1. Etat de l'Art

Une revue sur l'écoulement et le transport dans les roches fissurées est proposée par Berkowitz (2002). MacQuarrie et Mayer (2005) établissent un état des lieux de la modélisation du transport réactif dans les roches fissurées. Ils présentent notamment une comparaison entre plusieurs codes (de type géochimie-transport).

Les mécanismes de transport étant identiques à ceux rencontrés dans une fissure et décrits en Partie II paragraphe §1, ils ne sont pas de nouveau présentés.

#### 2.1.1. Les réseaux de fissures

Les réseaux de fissures sont caractérisés géométriquement par la distribution de paramètres tels que la longueur des fissures, l'orientation, la localisation, la densité, l'ouverture ainsi que leur connectivité.

La structure du réseau de fissures est généralement définie par une loi de puissance ou une approche fractale. La détermination de la loi de puissance ou de la dimension fractale est de première importance et doit être réalisée avec précaution (Bonnet *et al.*, 2001).

Par ailleurs, la connectivité des fissures est fondamentale en ce qui concerne le transport dans les milieux fissurés. Des tests effectués par le biais de puits de forage dans des milieux fissurés rocheux indiquent que sur les nombreuses fissures intersectant un puit, seulement une ou deux transmettent effectivement le fluide. La théorie de la percolation peut être un outil

performant pour la caractérisation de la connectivité des réseaux de fissures. Le seuil de percolation correspond à la densité de fissures pour laquelle la connectivité des fissures est suffisante pour permettre au flux de traverser un domaine de part en part. Toute quantité physique sensible à la connectivité suit génériquement une loi au voisinage du seuil de percolation de la forme  $A \propto (N - N_c)^{-X}$ , où  $X$  est l'exposant critique spécifique à la quantité  $A$ ,  $N_c$  le nombre critique de fissures au seuil et  $N$  le nombre total de fissures dans le système. Un réseau de fissure considéré « dense » peut présenter une faible conductivité hydraulique s'il est proche du seuil de percolation. Un réseau de fissures créé par relâchement de contraintes dans la croûte terrestre est considéré proche du seuil de percolation, la libération des contraintes étant supposée avoir lieu à l'approche de ce seuil. Chelidze (1982) suggère que le seuil de percolation d'un système est atteint lorsque la propagation et la jonction de petites fissures aboutissent au développement de macrofissures. Cette théorie n'est valable que dans des systèmes où la densité de fissures est proche du seuil de percolation.

La plupart des études s'intéressent à des analyses 1D ou 2D alors que les réseaux de fissures sont définis en 3D. Les études stéréologiques tentent d'extrapoler les données obtenues à une certaine dimension à la dimension supérieure, i.e faire le lien entre 1D et 2D ou 2D et 3D (citons par exemple Berkovitz et Adler, 1998).

### ***2.1.2. L'écoulement dans le réseau de fissures***

L'étude des réseaux naturels de fissures met en évidence une forte influence de la chenalisation et des chemins préférentiels d'écoulement. Cacas (1990a et 1990b) conclut que le fort degré d'hétérogénéité et de chenalisation est lié à la distribution de la connectivité des fissures, qui gouverne le transport et l'écoulement. Même des réseaux bien connectés, semblant être proches du seuil de percolation, peuvent présenter un chemin d'écoulement préférentiel. La distribution de la conductivité des fissures et la connectivité de ces dernières sont les facteurs clés gouvernant ce phénomène. Bour et Davy (1997) montrent que la perméabilité des réseaux de fissures est largement influencée par la densité des fissures et la distribution des tailles des fissures.

Un réseau de fissures peut être considéré selon une approche déterministe ou stochastique. En plus, il est possible de le décrire selon plusieurs modèles : discret, continu ou hybride.

L'approche continue est bien évidemment limitée par la définition d'un VER (volume élémentaire représentatif). Ce dernier correspond au volume minimum au-dessus duquel les propriétés sont considérées comme statistiquement homogènes. Cette unité doit avoir une taille bien inférieure au problème traité. La définition d'un VER se justifie particulièrement si le réseau de fissures est dense et très fortement connecté. Les propriétés de transport d'un modèle de milieu continu équivalent sont obtenues en faisant une moyenne sur les propriétés des fissures et de la matrice (porosité, tortuosité...) pondérées par une fonction « poids ». Steefel et Lasaga (1994) utilisent cette approche pour décrire l'altération d'une roche fissurée. Cette dernière est caractérisée par une série de fissures planes parallèles dans une matrice poreuse, qui ne joue aucun rôle dans l'écoulement ni dans le transport réactif. Cela leur permet de définir des propriétés, telles que la perméabilité, à partir de la géométrie du système (ouverture, espace entre les fissures). Plusieurs continuums peuvent également être introduits pour décrire la coexistence de fissures dans une matrice poreuse. Dans ce cas, il est nécessaire de déterminer l'échange de masse entre les deux zones. Ce terme de couplage est difficile à définir rigoureusement. L'approche continue est généralement associée à une définition déterministe, où les propriétés sont définies en chaque point du système. Néanmoins, l'utilisation d'un modèle continu pose des problèmes d'applicabilité (le réseau de fissures assurant l'essentiel de la perméabilité est-il suffisamment connecté ? l'écoulement est-il bien décrit par cette approche ?).

Une modélisation discrète du système décrit les phénomènes relatifs à l'écoulement et au transport qui ne le seraient pas par un modèle continu, mais elle exige l'acquisition de plus de données. Dans un réseau naturel de fissures, un nombre restreint de fissures peut être connu de manière déterministe. Il faut alors faire des hypothèses concernant la forme des fissures, leur densité et la distribution de leurs longueurs, leurs orientations, leurs positions et leurs ouvertures. La fissure est représentée explicitement et les équations de transport sont résolues à l'échelle de la fissure. Les équations gouvernant l'écoulement, et dans certains cas le transport, dans chaque fissure sont généralement traitées par le biais d'une approche continue.

Un modèle hybride permet d'associer le caractère pratique de l'approche continue à la nécessité d'une description plus fine d'un réseau de fissures.

Un paramètre crucial du transport dans un réseau de fissure est l'influence de l'interconnectivité, i.e. le partage de masse à la jonction des fissures. La résolution du champ de vitesse et des équations de transport au niveau des jonctions est possible. Néanmoins, la prise en compte d'un réseau de fissures complexe contenant de nombreuses intersections se révèle vite coûteuse en temps de calcul et souligne l'importance d'une représentation plus simple. Deux représentations extrêmes du partage des masses au niveau des jonctions sont considérées :

- mélange parfait : le flux massique est homogénéisé au niveau des jonctions. Le partage se fait selon le débit de chaque fissure,
- « tube de courant » : aucun mélange n'est considéré. Le flux massique suit des lignes de courant.

Park et Lee (2001) étudient l'influence de la jonction des fractures sur le transport dans un réseau discret de fracture. Dans le cas d'un réseau périodique de fissures d'ouverture constante, les caractéristiques du transfert de masse sont déterminées seulement par les conditions locales d'écoulement, alors que les caractéristiques du transfert de masse dans un réseau de fissures présentant des ouvertures variables sont fixées par les conditions locales d'écoulement et la géométrie de la jonction des ouvertures.

Par ailleurs, Shikaze et al. (1998) développent un code capable de simuler l'écoulement, en prenant notamment en compte l'influence d'un gradient de densité et le transport dans un réseau de fissures au sein d'une matrice poreuse. Ils étudient ces phénomènes dans un réseau régulier de fissures décrit discrètement inclus dans une matrice rocheuse. Ils montrent que les fissures verticales d'ouverture aussi faible que 50  $\mu\text{m}$  augmentent significativement le transport du soluté par rapport à un milieu exempt de fissures verticales. Graf et Therrien (2006) élargissent cette étude à des réseaux irréguliers mais statistiquement équivalents. Ils établissent que l'écoulement convectif est très fortement dépendant de la géométrie du réseau. Les cellules convectives induites dans des milieux poreux fissurés par un gradient de densité se développent également, et parfois uniquement, dans la matrice poreuse.

### ***2.1.3. Transport réactif dans un réseau de fissures***

Fedorov (2004) étudie les phénomènes de précipitation dans un réseau de fractures statistiquement homogène de faible densité associé à des conditions périodiques aux frontières. L'écoulement d'un fluide newtonien est gouverné par l'équation de Darcy, aux faibles valeurs du nombre de Reynolds. La résolution de l'équation advection-diffusion s'effectue à l'échelle de la fracture, décrite comme un polygone. La réaction chimique considérée est du premier ordre. L'évolution de l'ouverture de la fracture est déterminée sur la base d'une approximation quasi-statique, où les processus de déposition sont supposés lents. Le calcul se termine quand l'écoulement devient négligeable. Les paramètres  $Pe$  (nombre de

Péclet) et de produit  $PeDa_2$  (nombre de Péclet par le nombre de Damköhler) déterminent le processus de déposition :

- $Pe < 1$  : la déposition se produit uniformément, indépendamment de la valeur de  $PeDa_2$ . Mais l'augmentation du produit  $PeDa_2$  conduit à un processus de déposition plus rapide,
- $Pe$  grand : pour de petites valeurs de  $PeDa_2$  le dépôt se forme principalement le long du chemin d'écoulement préférentiel. Pour de grandes valeurs de  $PeDa_2$ , la déposition est analogue à celle décrite précédemment seulement à l'approche du colmatage ; elle se produit plus aléatoirement.

L'augmentation de la densité de fracture dans le réseau s'accompagne d'une influence décroissante de  $Pe$ . L'écoulement se rapproche de la description de Poiseuille.

L'interaction entre les réactions chimiques et l'écoulement dans un milieu fissuré est étudiée sur des cas pratiques. Citons par exemple Sausse *et al.* (2001) qui étudie l'évolution de la perméabilité dans les roches granitiques de Brézouard. La perméabilité du réseau de fissures est basée sur une description géométrique du réseau de fissures (théorie de la percolation). L'évolution de ce paramètre est étudiée par le biais d'un code géochimique associé à une approximation quasi-stationnaire.

## 2.2. Réseau simple de fissure

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés à des fissures modèles simples isolées, l'étude d'un réseau complexe de fissures nécessite la prise en compte de plusieurs fissures interconnectées. Elle pose donc le problème de l'influence de la connectivité des fissures sur l'altération locale (dans les fissures individuellement) et globale (de l'ensemble du réseau).

Un premier pas vers la complexification du système est l'étude d'un réseau simple de trois fissures modèles. Ce réseau est formé de deux pastilles et de deux blocs de verre SON 68. Ils sont assemblés pour constituer un réseau en forme de I, avec deux fissures horizontales et une fissure verticale joignant les deux premières (voir Figure III - 18).



**Figure III - 18 : réseau de trois fissures simples : photographie (à gauche) et représentation schématique du réseau (à droite).**

Compte tenu de la disponibilité en matière, deux ensembles de réseaux de fissures simples ont été réalisés. L'un a été altéré en milieu basique pendant 78 jours alors que l'autre a été lixivé en eau pure pendant 212 jours (voir Tableau III - 9).

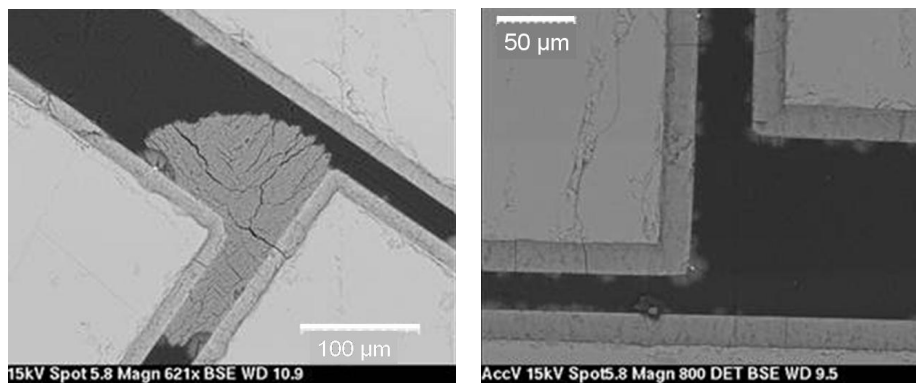
**Tableau III - 9 : paramètres d'expérimentation des réseaux simples de trois fissures.**

Ouverture ( $\mu\text{m}$ )	Volume (ml)	Solution	Durée (jours)
40	230.6	NaOH : 0,25 mol/l	78
40	250.04	Eau pure	212

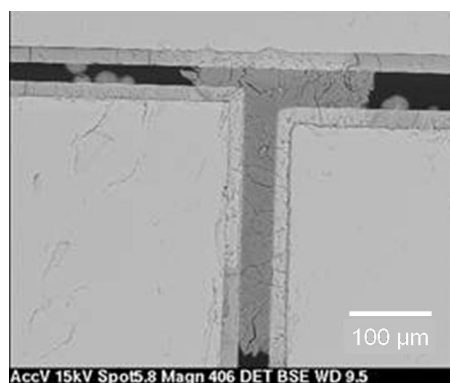


## 2.3. Altération en milieu basique

L'analyse par microscope électronique à balayage d'une section polie du réseau de fissures enrobé en entier après altération met en évidence que l'ouverture des fissures modèles verticales varie au sein de la fissure, du fait d'une différence de quelques dizaines de microns sur les petits blocs (voir Figure III – 19 et III – 20).

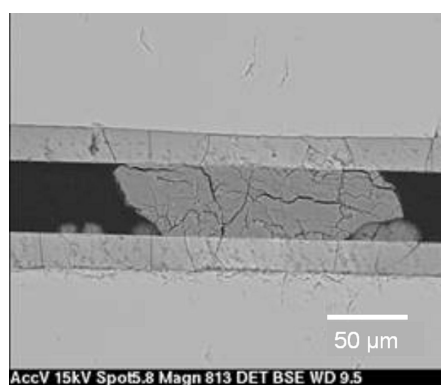


**Figure III - 19 : image au MEB en électrons rétro-diffusés de l'intersection de la fissure modèle verticale et fissure modèle horizontale inférieure pour deux sections polies différentes.**



**Figure III - 20 : image au MEB en électrons rétro-diffusés de l'intersection de la fissure modèle verticale et fissure modèle horizontale supérieure.**

L'observation de l'échantillon sur plusieurs sections montre que les précipités n'occupent qu'une partie de la largeur de la fissure (voir Figure III – 19). Les précipités semblent également induire un ralentissement de l'altération par ralentissement du transport (l'épaisseur de la pellicule d'altération est plus faible au niveau du centre du précipité, cf Figure III – 20 et Figure III – 21).



**Figure III - 21 : image au MEB en électrons rétro-diffusés d'un précipité au sein du réseau.**

Au sein des fissures modèles horizontales, le transport diffusif de la matière est confirmé par l'étude des profils d'épaisseur de la pellicule d'altération, i.e. profil symétrique (voir Figure



III – 22). Au sein de la fissure modèle verticale, un profil plat s'établit, à une valeur comparable à celle obtenue au centre d'une fissure verticale seule (voir Figure III – 23). Aucune influence de la gravitation sur le profil d'épaisseur de la pellicule d'altération n'est attendue, puisque la concentration en éléments relâchés aux bords de la fissure modèle verticale dans le réseau simple de fissure est similaire à celle au centre de cette même fissure.

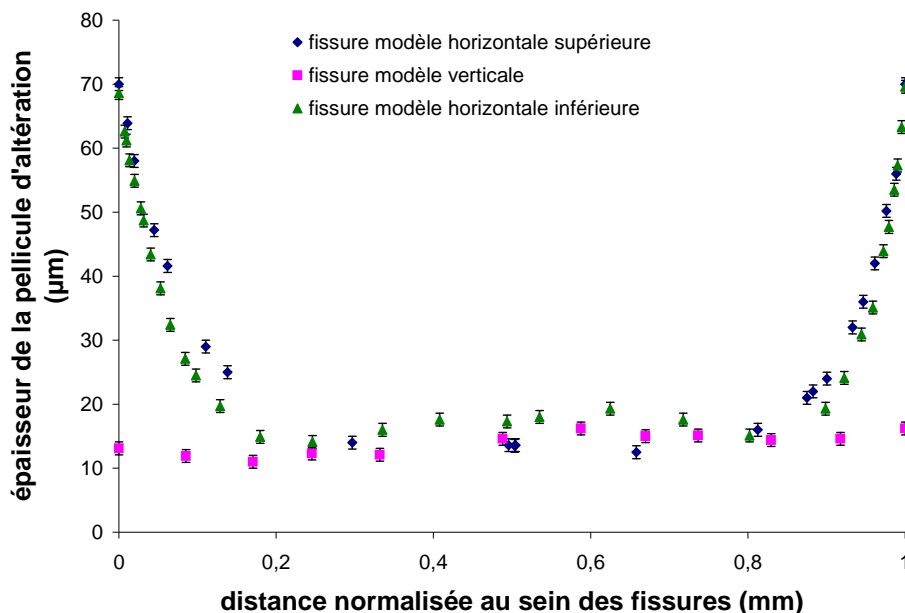


Figure III - 22 : épaisseur de la pellicule d'altération en fonction de la distance normalisée au sein des fissures modèles constituant le réseau de fissures.

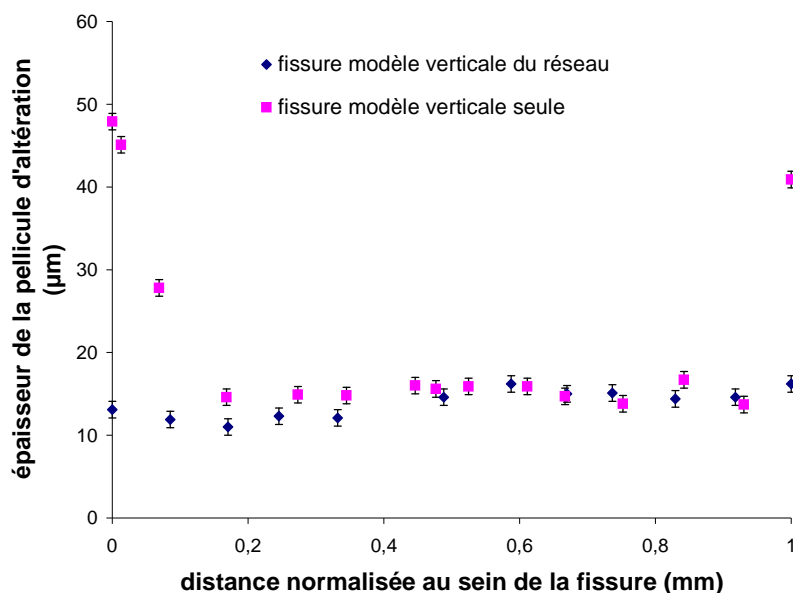


Figure III - 23 : épaisseur de la pellicule d'altération en fonction de la distance normalisée au sein de la fissure modèle verticale du réseau simple de fissures et d'une fissure modèle verticale altérée pendant 84 jours.

Les précipités ont été répertoriés sur l'ensemble du réseau de fissure. Cette analyse souligne que les précipités se sont formés en plus grand nombre dans la fissure modèle horizontale inférieure que dans la fissure modèle horizontale supérieure. Dans cette dernière, la majorité

des précipités ont une taille inférieure à l'ouverture, contrairement aux autres fissures modèles du réseau de fissures où ces précipités occupent l'intégralité de l'ouverture. Cette différence ne semble pas être associée à l'ouverture, qui est plus importante dans la fissure modèle horizontale inférieure (saturation moins importante). Mais elle pourrait être expliquée par la position des fissures modèles dans l'ensemble du réseau (profil d'épaisseur de la pellicule d'altération légèrement différent ; épaisseur de la pellicule d'altération plus importante sur la fissure inférieure).

## 2.4. Altération en eau initialement pure

L'expérimentation réalisée sur un ensemble simple de fissures modèles identiques à celui présenté précédemment renseigne sur l'altération globale de ce réseau de fissure en eau pure.

Une masse équivalente de verre altéré pour un élément  $i$ , de fraction massique  $x_i$  dans le verre, peut être déduite des concentrations  $C_i$  dosées dans un volume  $V$ , selon l'équation suivante :

$$m_i = \frac{C_i \cdot V}{x_i} \quad \text{Eq. III - 7}$$

Les masses équivalentes déduites de l'équation Eq. III – 7 pour le bore et les alcalins, lithium et sodium, présentent un caractère congruent. Elles correspondent à la masse de verre réellement altéré, puisque le bore ainsi que les alcalins sont des traceurs de l'altération (voir Figure III - 24). Les masses équivalentes déduites de l'aluminium et du calcium sont bien plus faibles, ce qui illustre la rétention de ces éléments dans la pellicule d'altération.

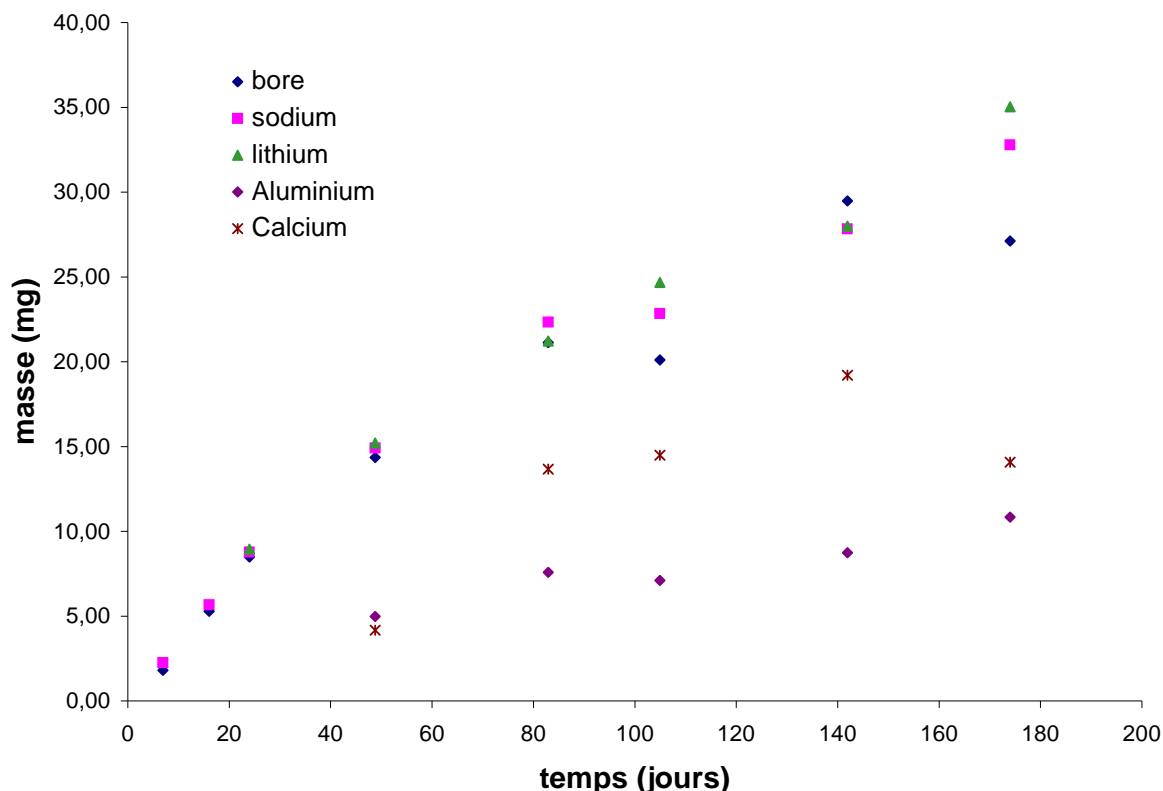
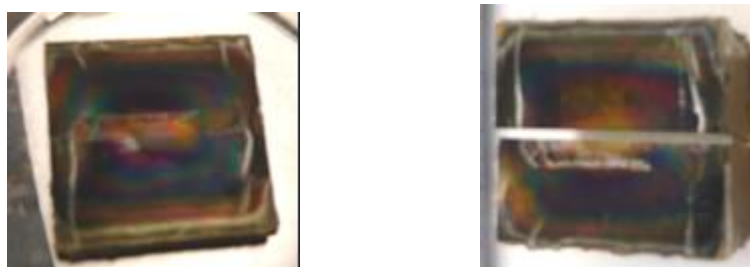


Figure III - 24 : masses équivalentes déduites des éléments relâchés en solution pour un réseau de fissures (en I) altéré en eau initialement pure.

De même que dans les conditions d'altération basique, un transport diffusif est mis en évidence dans les fissures modèles horizontales, i.e. symétrie des surfaces d'altération (voir Figure III – 25 et 26).

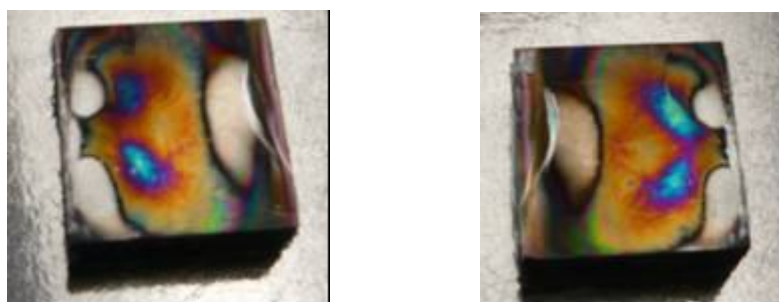


**Figure III - 25 : photographie des surfaces internes de la fissure modèle horizontale supérieure.**



**Figure III - 26 : photographie des surfaces internes de la fissure modèle horizontale inférieure**

Les surfaces d'altération au sein de la fissure modèle verticale présentent également une symétrie par rapport au centre de la fissure modèle, caractéristique d'un transport diffusif.



**Figure III - 27 : photographie des surfaces internes de la fissure modèle verticale.**

Les études réalisées sur un réseau simple de fissures mettent en avant l'importance cruciale de l'interconnectivité des fissures sur les modes de transport. Au sein du réseau, où le renouvellement de la solution est suffisamment faible pour imposer des cinétiques d'altération homogènes, le mode de transport est gouverné par la diffusion, même dans une fissure verticale.

### 3. Expérience intégrale

La conception et la mise en œuvre d'une expérience intégrale est une étape importante vers la compréhension de l'altération d'un colis de verre R7T7 et l'aboutissement des recherches effectuées précédemment. Cette expérimentation est menée sur un réseau de fissures et dans des conditions d'altérations connues. Elle a pour objectifs de renseigner :

- sur l'altération globale d'un réseau de fissures dans des conditions d'altération maîtrisées, par le biais d'un suivi des concentrations en éléments relâchés à l'extérieur du réseau de fissure,
- sur l'altération locale, par le biais d'études systématiques de la pellicule d'altération au sein du réseau. Cette expertise sera mise en œuvre ultérieurement au travail présenté dans ce mémoire.

#### 3.1. Description de l'expérience intégrale

Le principe est similaire à celui utilisé pour les expériences de thermoconvection, à part qu'il ne s'agit pas d'altérer deux fissures modèles mais un réseau de fissures. Un gradient thermique est imposé entre deux cellules dont la connexion est assurée par le réseau de fissures. Il induit ainsi un écoulement thermo-convectif au sein du réseau, en plus d'un transport diffusif.

##### 3.1.1. Le réseau de fissures

Le réseau de fissure a été monté manuellement avec des barreaux de verre SON 68 et un fil de  $38 \pm 1,6 \mu\text{m}$  de diamètre fourni par Rhodia®. Il est formé de 10 colonnes de deux types différents (voir Figure III – 28) :

- cinq colonnes de 7 barreaux de section 10 x 10 mm et de 75 mm de hauteur,
- cinq colonnes de 6 barreaux dont deux ont une section de 10 x 15 mm et de 75 mm de hauteur alors que les autres sont similaires à ceux utilisés pour les autres colonnes.

Le recours à deux types de barreaux et à un assemblage tel que décrit en Figure III – 28 permet de créer un réseau de fissures en quinconce et ainsi de produire une certaine tortuosité dans le réseau.

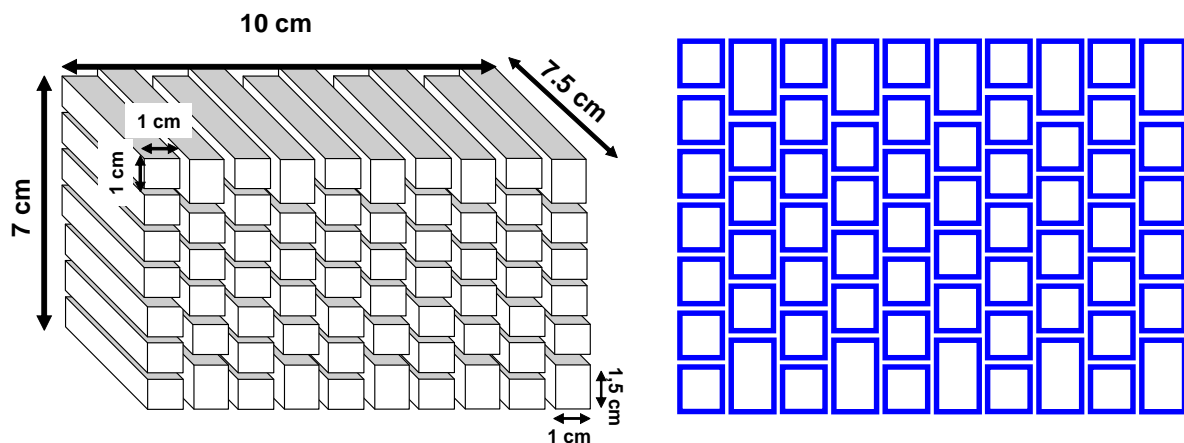


Figure III - 28 : représentation schématique du réseau de fissures en 3D (à gauche) et en 2D (à droite) monté pour l'expérience intégrale.

Des barreaux de verre SON 68, initialement de section 24 x 24 mm et de 80 mm de hauteur, issus de quatre coulées différentes ont été découpés et polis par l'entreprise SESO (Société Européenne des Systèmes Optiques). Le polissage est garanti à quelques centaines de nanomètres. Le parallélisme et la perpendicularité des barreaux sont respectivement inférieurs ou égaux à 1 et à 2 minutes d'angles. Un choix judicieux d'un certain empilement de barreaux dans l'assemblage permet de minimiser l'impact de ces variations sur l'ouverture des fissures.

Pour des raisons de commodité, les colonnes ont été construites d'abord puis empilées pour former le réseau. Ce dernier, monté verticalement, a donc été couché pour l'expérimentation.

Pour la fabrication de chaque colonne, deux critères de sélection ont été appliqués pour le choix des barreaux :

- en premier lieu, la dimension horizontale (sur Figure III – 28) de la section de chaque barreau doit être la plus proche possible d'une dimension de référence,
- ensuite, la variation de parallélisme des deux faces horizontales doit être la plus faible possible.

La variation d'ouverture par rapport à la valeur de référence, i.e. celle du fil, peut être estimée. La mise en œuvre des critères décrits précédemment aboutit à un assemblage garantissant une ouverture au sein du réseau de fissures inférieure à 160  $\mu\text{m}$ .

La première étape de construction de ce réseau consiste en la formation des colonnes du réseau de fissures à partir des barreaux de verre. Le montage de ces unités repose sur la mise en place du fil entre les barreaux et le dépôt de silicone sur les bords externes pour rigidifier l'ensemble (voir Figure III – 29).



**Figure III - 29 : photographies du montage des colonnes constitutives du réseau de fissures de l'expérience intégrale.**

Ces colonnes sont ensuite empilées pour former le réseau de fissures ; le maintien de l'ensemble des colonnes les unes avec les autres est également permis par du silicone.

Ces opérations étant délicates, il sera nécessaire de s'assurer des ouvertures réelles après l'expérimentation.

### 3.1.2. L'appareillage d'altération

L'appareillage est similaire à celui utilisé pour les expériences de thermoconvection. La description de l'appareillage étant détaillée en paragraphe § 1.3, une présentation succincte est préférée ici. Ce dispositif est constitué de trois enceintes (voir Figure III – 30 et 31). Les deux enceintes latérales maintiennent le volume extérieur au réseau de fissures, à une température fixe par l'intermédiaire d'un système de double enveloppe relié à des bains thermostatés. La température est mesurée, par le biais d'une sonde platine Pt 100<sup>®</sup>, dans la solution d'altération contenue dans chaque enceinte latérale ainsi que dans le fluide caloporteur. L'enceinte centrale reçoit le réseau de fissures. Rappelons que l'étanchéité est assurée par du silicone.

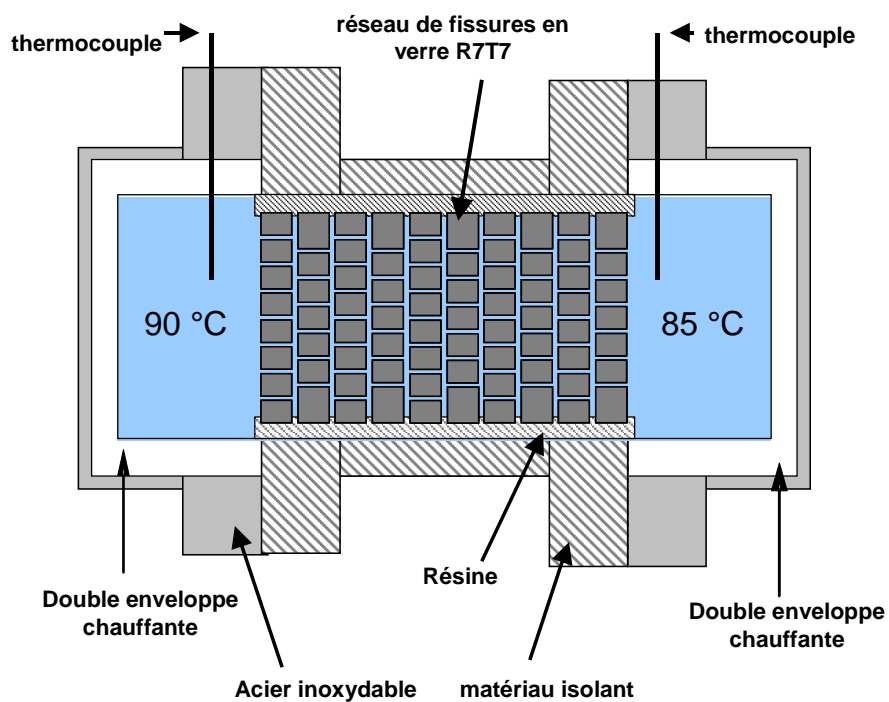


Figure III - 30 : représentation schématique de l'appareillage d'altération de l'expérience intégrale en fonctionnement.



Figure III - 31 : photographie de l'expérience intégrale présentant une vue d'ensemble de l'expérimentation (à gauche) et une vue spécifique des enceintes d'altération (à droite).

### 3.1.3. Les conditions d'altération

Avant l'expérimentation, l'enceinte centrale contenant le réseau de fissures a été soumise à un cycle d'extraction de l'acide acétique (étuve à 90°C pendant 5 heures puis 1 heure sous vide primaire). Puis lorsque l'ensemble des trois enceintes a été monté, il a été purgé plusieurs fois avec de l'argon, pendant environ 10 heures. Toutes ces précautions ont pour objectif de minimiser le relâchement d'acide acétique au cours de l'expérimentation.

La solution d'altération introduite est de la soude à pH 9 à 90°C, soit  $3,58 \cdot 10^{-4}$  mol/l de NaOH. Le choix d'une solution ayant initialement un pH basique est motivé là encore par le souci de réduire l'influence de la présence de silicone sur le pH. L'utilisation d'une pompe péristaltique garantit au mieux le remplissage du réseau de fissures, de façon à ce que toutes les fissures soient immergées et participent à l'altération. L'injection de 213 ml de solution est réalisée à partir de l'enceinte droite.

Le gradient thermique, quant à lui, ne doit pas être trop important pour ne pas induire de changement dans les cinétiques de réaction du verre. Compte tenu de la précision attendue sur le maintien des températures ( $\pm 1$  degré), la différence de température est imposée à cinq degrés. La régulation de la température est faite afin que les températures des enceintes gauche et droite soient respectivement de 90 °C et de 85 °C.

## 3.2. Suivi des paramètres d'altération au cours de l'expérimentation

La maîtrise des conditions d'altération est un enjeu crucial de cette expérimentation. Deux paramètres fondamentaux ont été identifiés :

- le gradient thermique, imposant un écoulement dans l'appareillage,
- le pH, qui peut être modifié par l'acide acétique contenu dans le silicone.

Une attention particulière a été portée à ces deux paramètres, contrôlés et ajustés au cours de l'expérimentation.

### 3.2.1. Contrôle de la température

Les températures dans chaque enceinte sont maîtrisées à 2 degrés près (voir Figure III - 32) pour imposer un gradient thermique de  $5 \pm 1$  °C (voir Figure III - 33).

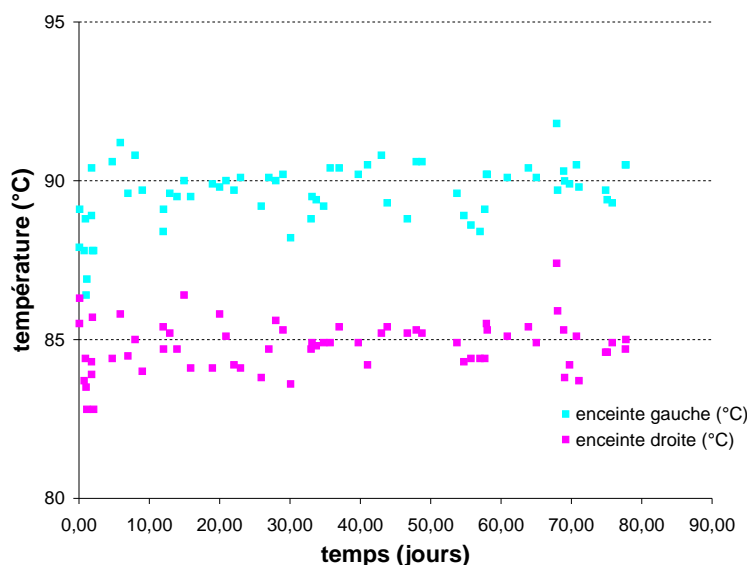
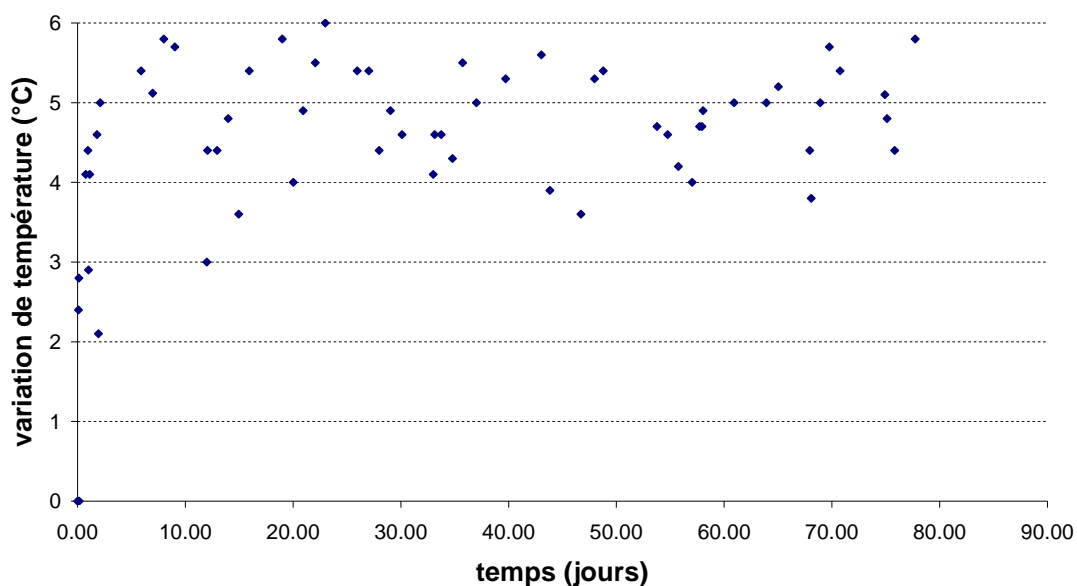


Figure III - 32 : suivi de la température dans les enceintes droite et gauche de l'expérience.





**Figure III - 33 : suivi du gradient thermique imposé entre les enceintes gauche et droite de l'expérience intégrale.**

L'atteinte d'une meilleure précision concernant le gradient thermique est difficile étant donné l'influence majeure de la température de la pièce et du choix de réguler la température dans les bains thermostatés. Ce dernier s'est révélé le plus approprié au vu de la méthode de régulation de type « tout ou rien » des bains.

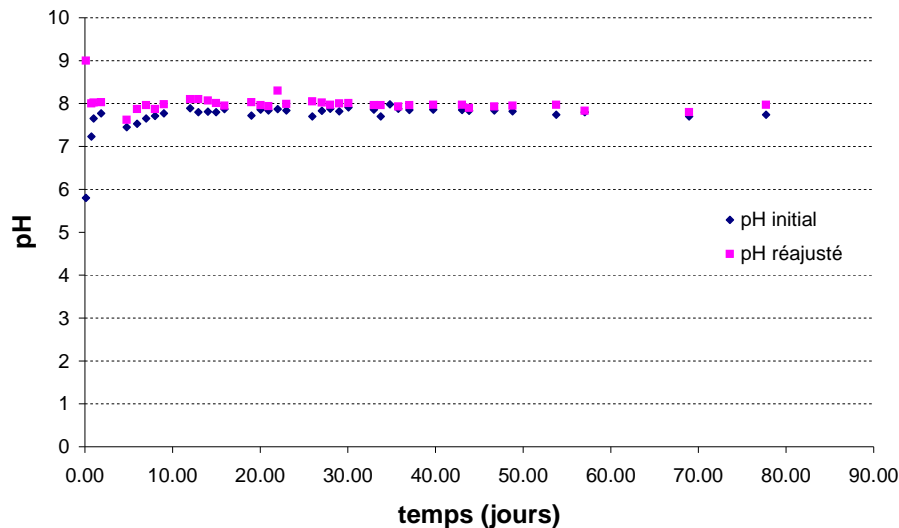
### **3.2.2. Suivi et ajustement du pH**

L'utilisation d'une grande quantité de silicone dans l'expérimentation pouvant induire une baisse drastique du pH du fait du relâchement de l'acide acétique, a imposé le suivi et l'ajustement de la solution initiale. Le contrôle et le réajustement du pH s'effectuent par le biais de prélèvements de 2 ml de solution dans chaque enceinte. Ces prélèvements sont laissés 5 minutes en étuve à 90°C avant mesure du pH. Le réajustement du pH est réalisé par l'intermédiaire d'une solution de soude à 0,1 mol/l, excepté pour le premier réajustement réalisé avec de la soude à 1 mol/l.

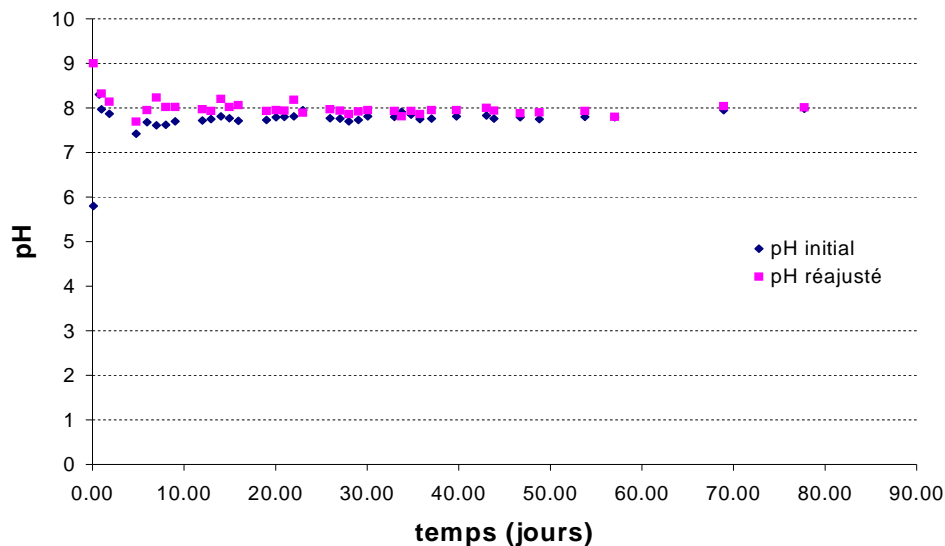
Le pH est ajusté à  $8 \pm 0,1$  excepté pour les échéances à 57 et 68j. A ces échéances, le pH réajusté est de 7,8. L'écart de 0,2 unité de pH a été considéré ponctuellement acceptable, compte tenu des perturbations inhérentes au réajustement du pH. Il s'agit principalement de l'évaporation de la solution lors de l'ouverture des enceintes pour les prélèvements et lors de la mesure du pH.

Le pH maintenu dans les deux enceintes par ce biais est stable et proche de 8 (voir Figure III – 34 et 35).





**Figure III - 34 : suivi du pH mesuré et ajusté dans l'enceinte gauche de l'expérience intégrale.**



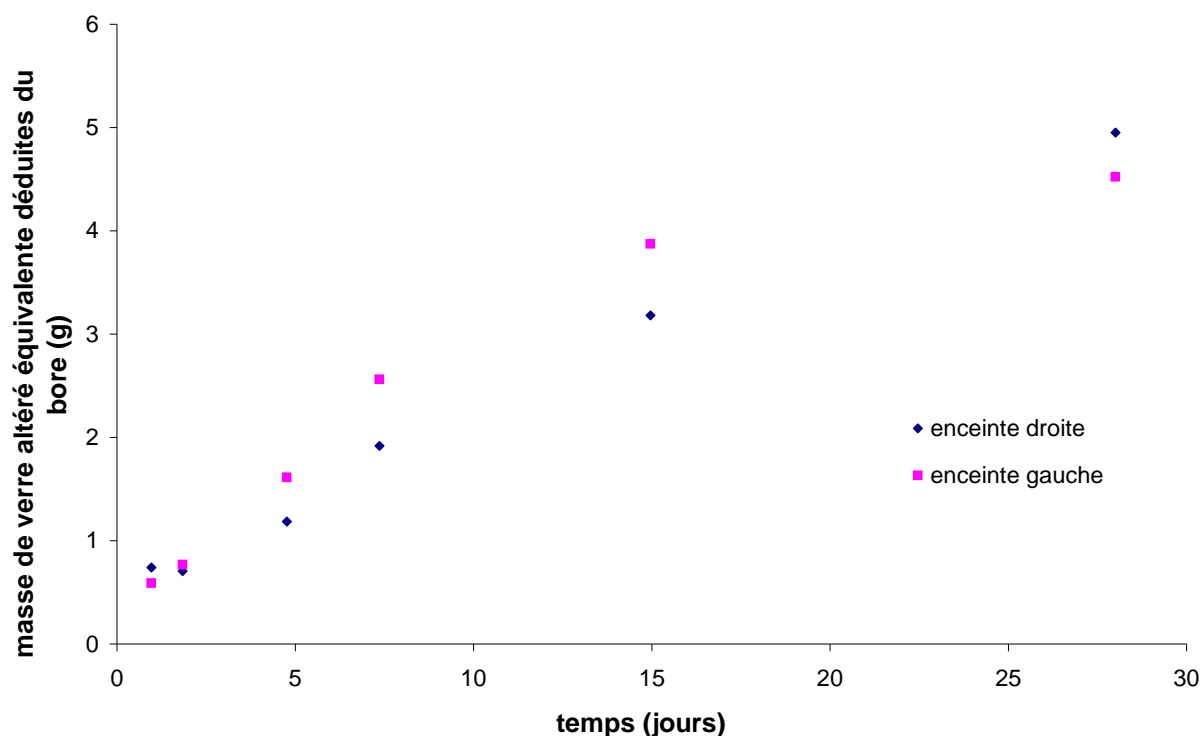
**Figure III - 35 : suivi du pH mesuré et ajusté dans l'enceinte droite de l'expérience intégrale.**

Etant donné la faible variation du pH sur quelques jours, il a été décidé d'espacer les contrôles et les réajustements pour minimiser les perturbations sur l'expérimentation.

### 3.3. Analyse en solution – premiers résultats

A chaque échéance, une quantité d'environ 1 ml de solution est prélevée dans chaque enceinte. Après ultrafiltration, la solution est diluée pour obtenir un volume total de 2 ml. Finalement, la solution est acidifiée avec 30  $\mu$ l d'acide nitrique à 15 N pour obtenir une solution finale de concentration de 0,2 mol/l. A partir du deuxième, les prélèvements ont été compensés.

A partir des analyses ICP de la solution, la masse de verre altéré équivalente pour un élément considéré est déduite. Les résultats relatifs au bore sont présentés en Figure III – 36.



**Figure III - 36 : masses de verre altéré équivalentes déduites des concentrations en bore pour l'enceinte droite et pour l'enceinte gauche.**

L'évolution des masses de verre altéré équivalent déduites du bore est comparable d'une enceinte à une autre vue la complexité des phénomènes mis en jeu au niveau de l'altération et du couplage entre la chimie et le transport. Une étude plus approfondie de ces résultats nécessite l'application d'un modèle couplé chimie transport. Comme nous le verrons en Partie IV, elle n'a pas pu être réalisée du fait d'une description chimique de l'altération encore insuffisamment prise en charge par le modèle considéré.

Les expérimentations sur les réseaux de fissures mettent également en évidence le caractère fondamental du couplage chimie transport sur l'altération. Cette étude a abouti à la mise en place d'une expérience novatrice dite « intégrale » associant un réseau de fissures connu à des conditions d'altération maîtrisées (température, pH). Cette dernière constitue une source d'informations unique et discriminante pour la modélisation à développer sur le couplage chimie-transport.

Les données expérimentales présentées précédemment permettent d'estimer une vitesse d'altération en faisant l'hypothèse forte que la vitesse d'altération au sein du réseau est constante et homogène au bout de 7 jours (seuls les trois derniers points sont considérés). Les vitesses d'altération pour les enceintes gauche et droite sont respectivement 0,5 et 0,8  $\text{g.m}^2.\text{j}^{-1}$  sachant que la surface interne totale développée par le réseau de fissures est 0,177  $\text{m}^2$ . Ces vitesses sont proches de la vitesse d'altération initiale (à 90 °C et à pH 8 :  $V_0 = 1 \text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$  et à pH 9 :  $V_0 = 2 \text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$ ).



# Partie IV : Modélisation des phénomènes couplés chimie/transport

## 1. Première approche d'estimation d'une vitesse convective : comment appréhender le couplage chimie transport dans une fissure ?

Ce modèle a pour but d'estimer un ordre de grandeur du transport convectif appliqué au cas d'une fissure modèle de verre SON 68 altéré dans un milieu basique. Dans cette approche simplificatrice, nous nous intéressons à une description en une dimension du problème.

### 1.1. Rappel de l'équation de transport en 1 D dans une fissure verticale

Une fissure modèle de longueur  $\ell$  et d'ouverture  $a$  est représentée comme un canal dans une direction  $x$  tel que  $0 < x < \ell$ . La vitesse de convection  $U$  est considérée uniforme sur la longueur du canal.

L'équation décrivant un transport réactif dans ce canal est donnée par l'équation Eq. II -11 (voir Partie II paragraphe § 1.3.2). La concentration d'un élément  $i$  est définie par la relation suivante dans la direction  $x$  :

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} + U(t) \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} + R_i$$

Avec

$C_i$  : concentration de l'élément  $i$  ( $\text{g.m}^{-3}$ ).

$U(t)$  : vitesse de convection uniforme ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

$D$  : coefficient de diffusion ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ).

$R_i$  : terme source pour l'élément  $i$  ( $\text{g.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ).

La vitesse moyenne de convection  $U$  en  $\text{m.s}^{-1}$ , induite par un gradient de densité et considérée constante au cours du temps, se déduit de la loi cubique présentée en Partie II paragraphe § 1.1.3 :

$$\int_a U da = U a = - \frac{\Delta P a^3}{12 \mu \ell} \text{ donc } U = - \frac{(\rho_1 - \rho_0) g \ell a^3}{12 \mu \ell a} = - \frac{(\rho_1 - \rho_0) g a^2}{12 \mu}$$

Avec :

$a$  : l'ouverture de la fissure (m)

$\rho_0$  : la densité du fluide au sein de la fissure ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

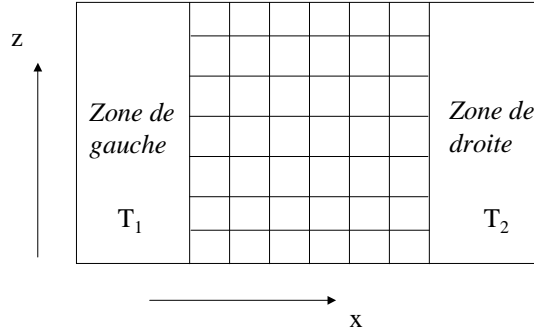
$\rho_1$  : la densité du fluide à l'extérieur de la fissure ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

$g$  : la pesanteur ( $9,81 \text{ m.s}^{-2}$ ).

$\mu$  : la viscosité dynamique (Pa.s ou kg.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>). En première approximation, la viscosité est considérée identique à celle de l'eau pure, soit 314,5 μPa s à 90 °C (Handbook, 1998).

## 1.2. Méthodologie pour résoudre l'écoulement dans un réseau de fissures

Considérons un réseau de fissures, décrit en Partie III paragraphe § 2, plongé dans une solution soumis à un gradient de température. Ce réseau est représenté schématiquement en Figure IV – 1.



**Figure IV - 1 : représentation schématique d'un réseau de fissures plongé dans une solution et soumis à un gradient de température  $T_2-T_1$ .**

Dans la zone de gauche et de droite, la pression est hydrostatique mais les températures et donc les densités sont différentes.

De plus, on peut toujours soustraire, au champ de pression du système, un champ de pression auto-équilibré, qui n'induit aucun écoulement. Dans notre cas, on soustrait  $\left(\frac{\rho(T_1) + \rho(T_2)}{2}\right)gz$ .

Il reste alors :

- dans la zone de gauche :  $P_1 = \frac{1}{2}(\rho(T_1) - \rho(T_2))gz$ ,
- dans la zone de droite :  $P_2 = \frac{1}{2}(\rho(T_2) - \rho(T_1))gz$ .

Ces équations définissent le champ de pression à chaque entrée et sortie de canal à gauche et à droite. Pour les nœuds intérieurs,  $i$ , la pression est noté  $P_i$ , dans chaque fissure entre les nœuds  $i$  et  $j$ , le flux est noté  $Q_{ij}$ . La relation liant ces deux grandeurs est :

$Q_{ij} = G(P_i - P_j)$ , avec  $G$  la résistance hydraulique (voir Partie III paragraphe § 1.2.3).

Enfin, la conservation de la masse impose  $\sum_{i,j} Q_{ij} = 0$ .

La résolution de ce problème est analogue à celui d'un système électrique.

## 1.3. Modèle à 1 dimension de transport dans une fissure associé à une cinétique d'altération d'ordre 0

Dans une première approche, nous avons considéré le cas simple, bien qu'irréaliste, d'un terme source caractérisé par une cinétique d'altération d'ordre 0 (par rapport à la

concentration en élément), soit  $R_i = A \cdot k_0$  avec  $A$  une constante et  $k_0$  la constante cinétique d'ordre 0.

### 1.3.1. Description du terme source

La masse  $m_i$  d'un élément  $i$  fournie au système par l'altération du verre est caractérisée par la masse de verre altéré  $m_{\text{verre}}$ , suivant l'équation :

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} = \frac{\partial((1 - \alpha_i) \cdot f_i \cdot m_{\text{verre}})}{\partial t} = (1 - \alpha_i) \cdot f_i \cdot \frac{\partial(m_{\text{verre}})}{\partial t}$$

Avec

$\alpha_i$  : la fraction de l'élément  $i$  retenu dans la pellicule d'altération, indépendant de l'épaisseur de la pellicule.

$f_i$  : la fraction de l'élément dans le verre.

La variation de la concentration  $C_i$  de l'élément  $i$  dans le volume  $V$  s'écrit donc :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{(1 - \alpha_i) \cdot f_i}{V} \frac{\partial m_{\text{verre}}}{\partial t}$$

En introduisant la vitesse d'altération  $v_{\text{altération}}$  ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ ) du verre SON 68, dépendant de la surface réactive  $S_{\text{réactive}}$ , dans l'expression précédente, on obtient la relation suivante :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{(1 - \alpha_i) \cdot f_i}{V} \cdot v_{\text{altération}} \cdot S_{\text{réactive}}$$

La vitesse d'altération du verre peut également être définie en  $\text{m} \cdot \text{j}^{-1}$  par le biais de la masse volumique du verre  $\rho_{\text{verre}}$  ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ), telle que :

$$k_0 = \frac{v_{\text{altération}}}{\rho_{\text{verre}}}$$

Le terme source pour un élément  $i$ , ou la variation de la concentration de cet élément au cours du temps, peut alors être exprimée en fonction de deux paramètres variables : la constante cinétique  $k_0$  ( $\text{m} \cdot \text{j}^{-1}$ ) et le rapport  $\frac{S_{\text{réactive}}}{V}$  ( $\text{m}^{-1}$ ) :

$$R_i = \frac{\partial C_i}{\partial t} = (1 - \alpha_i) \cdot f_i \cdot \rho_{\text{verre}} \cdot k_0 \cdot \frac{S_{\text{réactive}}}{V}$$

Au sein d'une fissure modèle, la surface réactive est constituée des deux côtés de la fissure de surface  $S$  et le terme source s'exprime alors en fonction de la constante cinétique  $k_0$  ( $\text{m} \cdot \text{j}^{-1}$ ) et de l'ouverture  $a$  (m) :

$$R_i = (1 - \alpha_i) \cdot f_i \cdot \rho_{\text{verre}} \cdot k_0 \cdot \frac{S_{\text{réactive}}}{V} = (1 - \alpha_i) \cdot f_i \cdot \rho_{\text{verre}} \cdot k_0 \cdot \frac{2S}{a \cdot S} = 2(1 - \alpha_i) \cdot f_i \cdot \rho_{\text{verre}} \cdot \frac{k_0}{a}$$

Rappelons que le recours à ce type de cinétique pour décrire l'altération du verre n'a pas pour objectif de reproduire le couplage chimie/transport exact mais de renseigner sur les ordres de grandeur de la convection induite par un gradient de concentration associé à la gravitation.

### 1.3.2. Simplification du problème

Dans le cas où l'on considère une cinétique d'ordre 0 pour l'altération du verre au sein d'une fissure, l'équation de advection-diffusion s'exprime de la manière suivante pour un élément  $i$  de fraction massique  $x_i$  et possédant un facteur de rétention dans la pellicule d'altération  $\alpha_i$  :

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} + U(t) \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} + R_i \quad \text{avec} \quad R_i = 2(1 - \alpha_i) \cdot f_i \cdot \rho_{\text{verre}} \cdot \frac{k_0}{a}$$

Si, en plus, la diffusion est négligeable devant la convection et que l'état stationnaire est atteint, l'équation se réduit à l'expression suivante :

$$U \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} = R_i \quad \text{ou encore} \quad \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} = \frac{R_i}{U}$$

Deux constantes cinétiques sont considérées ; une constante cinétique pour l'altération au sein de la fissure et une autre pour l'extérieur.

#### Au sein de la fissure :

La masse volumique moyenne de la solution à l'intérieur de la fissure se calcule facilement, en sommant la contribution de tous des éléments  $i$  relâchés dans la solution :

$$\rho_{\text{intérieur}} = \sum_i \int_0^\ell \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} dx = \sum_i \int_0^\ell \frac{2(1 - \alpha_i) \cdot f_i \cdot \rho_{\text{verre}} \cdot \frac{k_{0, \text{intérieur}}(x)}{a}}{U} dx = \sum_i \frac{2(1 - \alpha_i) \cdot f_i \cdot \rho_{\text{verre}} \cdot \frac{k_{0, \text{intérieur moyen}}}{a} \cdot \ell}{\ell / t_\ell}$$

Avec

$$k_{0, \text{intérieur moyen}} = \frac{1}{\ell} \int_0^\ell k_{0, \text{intérieur}}(x) dx : \text{la vitesse moyenne d'altération au sein de la fissure (m.j}^{-1}\text{).}$$

$t_\ell$  : le temps de déplacement pour un élément sur une distance  $\ell$  par convection (j)

La masse volumique de solution au sein de la fissure peut donc être exprimée telle que :

$$\rho_{\text{intérieur}} = \sum_i 2(1 - \alpha_i) \cdot f_i \cdot \rho_{\text{verre}} \cdot \frac{k_{0, \text{intérieur moyen}}}{a} \cdot t_\ell$$

#### A l'extérieur de la fissure :

La masse volumique de la solution à l'extérieur de la fissure peut également être estimée, de manière équivalente, en sommant la contribution de tous des éléments  $i$  relâchés dans la solution :

$$\rho_{\text{extérieur}} = \sum_i (1 - \alpha_i) \cdot f_i \cdot \rho_{\text{verre}} \cdot k_{0, \text{extérieur}} \cdot \frac{S_{\text{réactive}}}{V_{\text{ext}}} \cdot t_\ell$$

La vitesse de convection induite par ce contraste de densité vaut:

$$U = - \frac{(\rho_{\text{extérieur}} - \rho_{\text{intérieur}}) g a^2}{12 \mu}$$

ou bien encore :

$$U = - \frac{g a^2}{12 \mu} \left[ \sum_i (1 - \alpha_i) \cdot f_i \cdot \rho_{\text{verre}} \cdot k_{0, \text{extérieur}} \cdot \frac{S_{\text{réactive}}}{V_{\text{ext}}} \cdot t_\ell - \sum_i 2(1 - \alpha_i) \cdot f_i \cdot \rho_{\text{verre}} \cdot \frac{k_{0, \text{intérieur moyen}}}{a} \cdot t_\ell \right]$$

### 1.3.3. Conditions d'altération

Deux types de paramètres doivent être fixés ; la fraction d'éléments retenus dans la pellicule d'altération, qui ne participent donc pas à la variation de la masse volumique, ainsi que les cinétiques d'altération constantes. Les facteurs de rétention ont été choisis selon les observations réalisées sur la pellicule d'altération formée en une solution basique (voir Partie II) et en eau pure (voir Godon *et al.*, 2004). Ils sont présentés dans le Tableau IV – 1.

**Tableau IV - 1 : facteurs de rétention des éléments chimiques considérés**

Solution basique NaOH 0,25 mol/l		Solution eau pure	
Eléments chimiques	Facteurs de rétention	Eléments chimiques	Facteurs de rétention
Si	0,4	Si	0,8
B, Li, Na, Mo	0	B, Li, Na, Mo	0
Cs	0,1	Cs	0,2
Al	0,7	Al	0,9
Ba, Sr, Ca	0,9	Ba, Sr, Ca	0,8
Zr, Fe, Ni, Cr, Zn, P, Mn, Y, La, Ce, Nd, Ag, Cd, Sn, Te	0,99	Zr, Fe, Ni, Cr, Zn, P, Mn, Y, La, Ce, Nd, Ag, Cd, Sn, Te	0,99

Les constantes cinétiques considérées pour l'intérieur et l'extérieur d'une fissure sont définies par le biais des observations au MEB des épaisseurs de la pellicule d'altération obtenues pour ces expérimentations (voir Tableau IV – 2).

**Tableau IV - 2 : constantes cinétiques considérées pour l'extérieur et l'intérieur de la fissure selon l'ouverture.**

Solution d'altération	Ouverture (μm)	Durée (jours)	$k_{0,extérieure}$ (g.m <sup>2</sup> .j <sup>-1</sup> )	$k_{0,intérieur\ moyen}$ (g.m <sup>2</sup> .j <sup>-1</sup> )
NaOH 0,25 mol/l	40	28	3,23	0,6
	60	28	2,75	1,34
	90	63	1,33	0,87
	170	28	2,7	2,17
	200	61	1,74	1,46
	205	63	1,2	1,02
	520	63	1,29	1,1
Eau pure	60	290	$2 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$

Rappelons que la constante cinétique à l'intérieur la fissure représente une moyenne des vitesses d'altération au sein de cette fissure. Celle-ci, à l'instar de la constante cinétique extérieure  $k_{0,extérieure}$ , dépend des conditions d'altération et de la durée (Partie II paragraphe § 3.3.2 et Annexe C1).



### 1.3.4. Estimation d'une vitesse convective avec une cinétique d'ordre 0

Les calculs associés à ce modèle mettent en évidence des vitesses de convection de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-5}$  m.s<sup>-1</sup> pour les expérimentations en conditions d'altération basique (voir Tableau IV – 3).

**Tableau IV - 3 : vitesse de convection déduite du modèle en 1 D avec une cinétique d'altération d'ordre 0.**  
Le nombre de Péclet est calculé en considérant un coefficient de diffusion de  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.

Solution d'altération	Ouverture (μm)	U (m.s <sup>-1</sup> )	Débit (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Pe
NaOH 0,25 mol/l	40	$3,28 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	0,13
	60	$6,02 \cdot 10^{-6}$	$3,61 \cdot 10^{-10}$	0,36
	90	$5,94 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-10}$	0,53
	170	$1,29 \cdot 10^{-5}$	$2,19 \cdot 10^{-9}$	2,19
	200	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$2,29 \cdot 10^{-9}$	2,29
	205	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$1,99 \cdot 10^{-9}$	1,99
	520	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-9}$	8,3
Eau pure	60	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	0,022

Le modèle fournit un nombre de Péclet, pour un coefficient de diffusion de  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, proche de 1 pour des ouvertures variant entre 60 et 205 μm, en milieu basique. Les données issues de l'altération en eau pure présentent une vitesse convective, ainsi qu'un nombre de Péclet, d'un ordre de grandeur inférieur aux résultats déterminés en milieu basique.

La dépendance du nombre de Péclet en fonction de l'ouverture et de la longueur est complexe, comme le montre l'équation relative à la vitesse convective (voir paragraphe § 1.3.2). L'influence de ces paramètres ne peut pas se déduire directement de cette équation. Par contre, l'association des données expérimentales avec le modèle révèle que le nombre de Péclet augmente avec l'ouverture. D'autres expérimentations sont nécessaires pour déduire l'impact de la longueur de la fissure sur la vitesse convective.

Ces considérations indiquent que les mécanismes de transport diffusif et convectif jouent un rôle crucial dans le transport dans une fissure altérée en milieu basique, alors qu'en eau pure le mécanisme de transport prépondérant est la diffusion. Ceci ne signifie pas que ce soit le seul mécanisme de transport mis en jeu. Ces constatations mettent en évidence la difficulté d'observation de l'influence d'un mécanisme de transport convectif en condition d'altération en eau pure.

Dans ce modèle, la valeur de la vitesse convective déduite d'une variation de masse volumique est portée principalement par le changement de volume. Ainsi considérer par exemple une rétention du césium de 10 % au lieu de 20 % engendre une variation inférieure à 1 % sur les résultats.

L'incertitude sur l'ouverture de la fissure induit une erreur inférieure à 20 % sur le nombre de Péclet (voir Tableau IV – 4).

**Tableau IV - 4 : influence de l'imprécision de la mesure de l'ouverture sur le calcul du nombre de Péclet.**

Ouverture 1 - 2 (μm)	Pe (Ouverture 1)	Pe (Ouverture 2)	Variation Pe %
<b>60 – 70</b>	0,36	0,45	16,3
<b>90 – 80</b>	0,53	0,45	12,4
<b>170 – 160</b>	2,19	2	6,4
<b>205 – 220</b>	1,99	2,21	7,5
<b>520 – 550</b>	8,3	9,03	6

Ces variations sur le résultat sont acceptables compte tenu des hypothèses simplificatrices faites et de l'objectif visé, c'est-à-dire d'obtenir des ordres de grandeur sur le couplage chimie transport dans une fissure modèle.

#### 1.4. Modèle à 1 dimension de transport dans une fissure associé à une cinétique d'altération d'ordre 1

Le problème a ensuite été complexifié en considérant une cinétique d'altération d'ordre 1. Le terme source est alors défini comme  $R_i = k_1 \cdot g(C(x,t))$  avec  $k_1$  la constante cinétique d'ordre 1 et  $g$  une fonction affine de la concentration  $C$ .

##### 1.4.1. Détermination du problème

L'équation de la concentration en verre altéré décrivant un transport réactif, piloté par une cinétique d'altération d'ordre 1, est défini dans la direction  $x$  (orientée dans la longueur de la fissure) par la relation suivante :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + U(t) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} + (k_1 / a)(C^* - C(x,t))$$

Avec

$C$  : la concentration (mg.l<sup>-1</sup>).

$U$  : la vitesse convective (m.s<sup>-1</sup>).

$C^*$  : la concentration à l'équilibre avec le solide (mg.l<sup>-1</sup>).

$k_1$  : la constante cinétique d'ordre 1 (m.s<sup>-1</sup>).

$a$  : l'ouverture de la fissure (m).

Dans la limite des temps longs devant tous les temps caractéristiques du système (constante de temps de la réaction  $a/k_1$ , temps de convection  $\ell/U$ , temps de diffusion  $\ell^2/D$ ) et le taux de variation de  $U$ , le champ de concentrations tend vers un profil stationnaire, où le terme de dérivée temporelle de la concentration peut être négligé, soit :

$$U(t) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} + (k_1 / a)(C^* - C(x,t))$$

En introduisant  $\varphi = C^* - C(x,t)$ , l'équation peut également s'écrire en :

$$\frac{k_1}{a} \varphi(x,t) + U(t) \frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial x} - D \frac{\partial^2 \varphi(x,t)}{\partial x^2} = 0$$

La solution de ce type d'équation est décrite par une superposition d'exponentielles  $\exp(sx)$ , où  $s$  est la solution de l'équation caractéristique suivante :

$$\kappa + Us - Ds^2 = 0 \quad \text{avec} \quad \kappa = \frac{k_1}{a}$$

La solution de l'équation caractéristique est :  $s = \frac{U \pm \sqrt{U^2 + 4\kappa D}}{2D}$

En l'absence de convection ( $U = 0$ )

Le profil stationnaire en concentration est défini en cosinus hyperbolique en  $x/\xi$  avec une longueur caractéristique exprimée de la manière suivante :

$$\xi = \sqrt{\frac{D}{\kappa}} = \frac{1}{s}$$

Dans le cas convectif où  $U \neq 0$

Le profil de concentration est déterminé par une exponentielle décroissante à partir de l'entrée de longueur caractéristique  $\xi_{entree}$  et une exponentielle croissante vers la sortie de longueur  $\xi_{sortie}$ . Dans le cas où  $U$  devient élevé, ces longueurs caractéristiques sont simplement définies par les expressions suivantes :

$$\xi_{entree} = \frac{U}{2\kappa} = \frac{U}{2 \cdot k_1/a} \quad \text{pour} \quad \kappa \ll U^2/D$$

et

$$\xi_{sortie} = \frac{D}{U} \quad \text{pour} \quad \kappa \ll U^2/D$$

#### ***1.4.2. Estimation d'une vitesse convective déduite des profils d'épaisseur de la pellicule d'altération***

L'évolution de la concentration en solution est conditionnée par l'évolution de la formation de la pellicule d'altération, dont l'épaisseur  $e(x,t)$  est décrite par l'expression suivante :

$$e(x, t) = \frac{a}{2} \cdot \frac{1}{\rho} \frac{1}{\alpha} \int_0^t C(x, t') dt'$$

Avec

$a$  : l'ouverture de la fissure.

$\rho$  : la masse volumique.

$\alpha$  : le facteur de rétention de l'élément considéré.

Les données expérimentales représentant l'épaisseur de la pellicule d'altération  $e$  ( $\mu\text{m}$ ) en fonction de la distance au sein de la fissure  $x$  normalisée à la longueur totale  $\ell$  (soit  $x/\ell$ ) sont ajustées en considérant le formalisme décrit précédemment, c'est-à-dire une sommation d'exponentielles.

##### ***1.4.2.1. Ajustement des expériences de fissures modèles horizontales***

L'ensemble des données issues d'expériences d'altération réalisées en milieu basique sur des fissures horizontales sont ajustées en considérant une double exponentielle, l'une croissante et l'autre décroissante, associées à un terme constant.

$$e = b_1 \cdot \exp(-b_2 \cdot x/\ell) + b_3 \cdot \exp(b_4 \cdot x/\ell) + b_5$$

Les facteurs contenus dans les exponentielles s'expriment de la manière suivante :

$$b_i = \frac{\ell}{\xi} = \frac{\ell}{\sqrt{\frac{D}{\kappa}}} = \frac{\ell}{\sqrt{\frac{D}{k_1/a}}} \quad \text{donc} \quad \frac{k_1}{D} = \left(\frac{b_i}{\ell}\right)^2 \cdot a$$

Avec

$b_i$  : constante  $b_2$  ou  $b_4$ .

$k_1$  : la constante cinétique d'ordre 1 (m.j<sup>-1</sup>).

$a$  : l'ouverture de la fissure (m).

$D$  : coefficient de diffusion (m<sup>2</sup>.j<sup>-1</sup>).

$\ell$  : la longueur totale de la fissure (m).

Les ajustements, effectués par le biais du logiciel Matlab, sont en bon accord avec les données expérimentales. Les variations des valeurs obtenues pour le rapport  $\frac{k_1}{D}$  sont relativement acceptables, excepté pour l'expérience à 170 µm (voir Tableau IV – 5). Cette exception était attendue compte tenu de la forme du profil d'épaisseur de la pellicule d'altération, plutôt dissymétrique.

**Tableau IV - 5 : valeurs de  $k_1/D$  obtenus par ajustement des données relatives aux expériences en milieu basique sur des fissures modèles horizontales ainsi que le coefficient de régression obtenu.**

Ouverture (µm)	Durée (jours)	$\ell$ (mm)	$\frac{k_1}{D}(b_2)$ (m <sup>-1</sup> )	% erreur	$\frac{k_1}{D}(b_4)$ (m <sup>-1</sup> )	% erreur	Coefficient de régression
40	28	23,46	4,54	4	17,7	7	0,9963
60	4	23,34	4,54	13	17,7	15	0,9442
60	15	23,9	33,7	14	11,1	14	0,984
60	21	23,8	28,2	13	13,6	11	0,9628
60	21	23,8	7,5	9	39,3	11	0,9882
60	28	23,6	12,2	4	11,5	4	0,9932
60	54	24	12,1	12	7,7	14	0,9773
60	75	23,77	17,5	12	13,4	10	0,9781
60	96	23,8	19,7	11	29,9	11	0,9846
60	140	23,25	20,3	10	21,9	10	0,9862
80	66	23,16	43,6	13	38,8	12	0,9772
90	127	24,28	19,2	31	12,4	22	0,9306
170	73	24,1	8,3	19	116,7	17	0,947
205	62	23,5	58	21	65,8	16	0,97
205	92	23,16	32,9	13	12,1	11	0,9697

Si l'on excepte l'expérimentation réalisée sur une ouverture de 170  $\mu\text{m}$ , on s'attend à ce que le rapport  $\frac{k_1}{D}$  soit constant en fonction du temps (Figure IV – 2), de la longueur (Figure IV – 3) et de l'ouverture (Figure IV – 4). On observe une très forte dispersion, mais sans biais systématique associé au temps, à la longueur ou à l'ouverture.

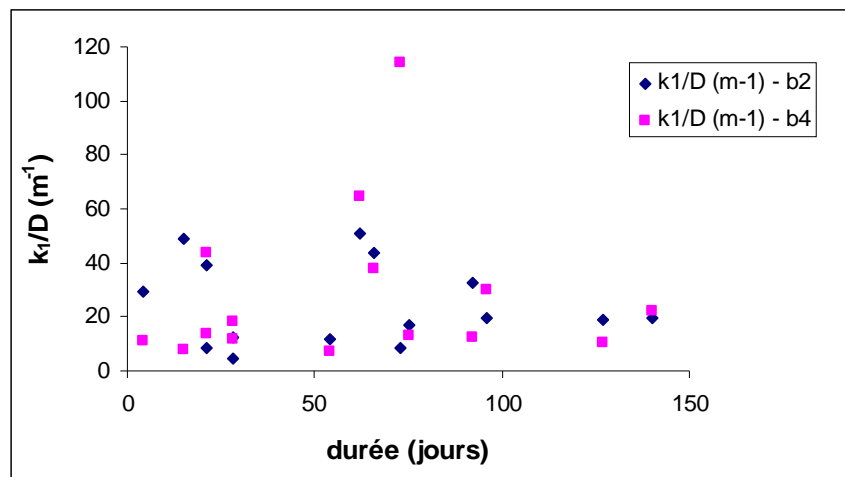


Figure IV - 2 : évolution du rapport  $k_1/D$  en fonction de la durée des expérimentations.

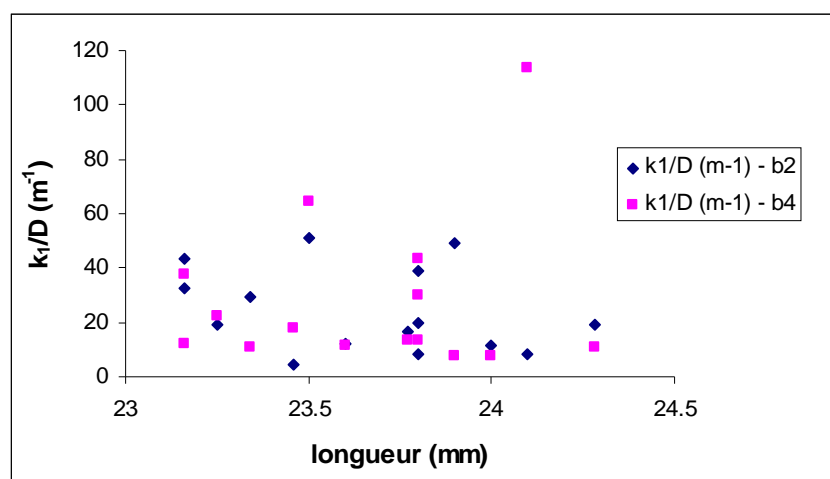


Figure IV - 3 : évolution du rapport  $k_1/D$  en fonction de la longueur de la fissure modèle.

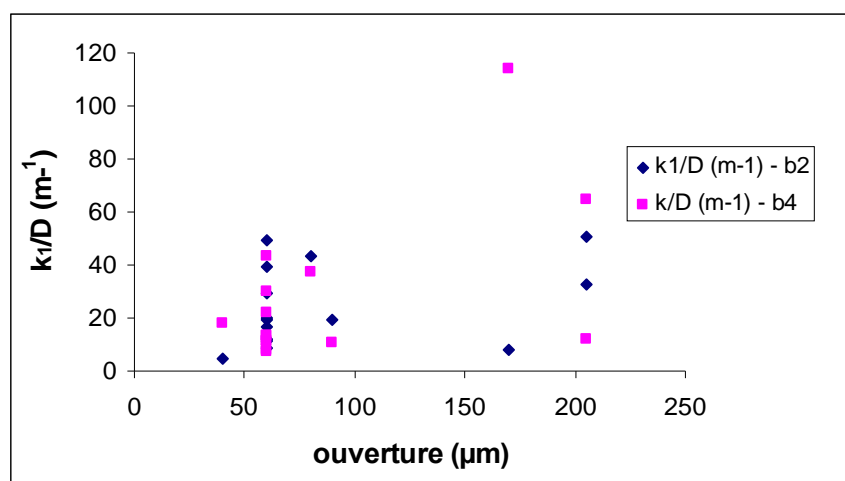


Figure IV - 4 : évolution du rapport  $k_1/D$  en fonction de l'ouverture de la fissure modèle.

La dispersion des valeurs de  $\frac{k_1}{D}$  provient en partie du faible nombre de points expérimentaux et de leur incertitude. Pour poursuivre l'analyse, nous proposons de considérer un rapport  $\frac{k_1}{D}$  constant et égal à la moyenne des valeurs obtenues précédemment ( $\frac{k_1}{D} = 23,5$ ). Les ajustements obtenus sur toutes les séries sont compatibles avec l'existence d'un rapport unique pour l'ensemble des expérimentations. Ils sont effectués à partir de l'expression suivante :

$$e = b_1 \cdot \exp(-b \cdot x/\ell) + b_2 \cdot \exp(b \cdot x/\ell) + b_3 \quad \text{avec} \quad b = \left( \frac{k_1}{D} \cdot \frac{1}{a} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \ell$$

**Tableau IV - 6 : données d'ajustement des expériences sur une fissure modèle horizontale en milieu basique avec un rapport  $k_1/D$  constant de 23,5.**

Ouverture ( $\mu\text{m}$ )	Durée (jours)	$\ell$ (mm)	$B$	Coefficient de régression
40	28	23,46	17,96	0,8331
60	4	23,24	14,59	0,9099
60	15	23,9	14,94	0,9427
60	21	23,8	14,87	0,9358 – 0,9476
60	28	23,6	14,75	0,9314
60	54	24	15	0,8872
60	75	23,77	14,85	0,9605
60	96	23,8	14,87	0,9822
60	140	23,25	14,53	0,9859
80	66	23,16	12,53	0,9599
90	127	24,28	12,39	0,8872
170	73	24,1	8,95	0,8145
205	62	23,5	7,95	0,953
205	72	23,16	7,83	0,9562

#### 1.4.2.2. Ajustement des expériences sur fissure modèle verticale

Les données issues des expériences en milieu basique sur des fissures modèles verticales sont ajustées en deux temps : en considérant d'abord les données relatives à une exponentielle croissante puis celles à une exponentielle décroissante associée à un terme constant grâce à l'équation suivante :

$$e = b_1 \cdot \exp(\pm b_i \cdot x/\ell) + b_3 \quad \text{avec } i = \text{entrée ou sortie}$$

Avec pour l'exponentielle croissante :  $\xi_{entree} = \frac{\ell}{b_{entree}}$  et  $\frac{k_1}{D} = \frac{a}{2 \cdot \xi_{entree} \cdot \xi_{sortie}}$

Avec pour l'exponentielle décroissante :  $\xi_{sortie} = \frac{\ell}{b_{sortie}}$  et  $U = \frac{D}{\xi_{sortie}}$

Les ajustements réalisés permettent de déterminer une vitesse convective de l'ordre de  $10^{-6}$  m.s<sup>-1</sup>, pour un coefficient de diffusion de  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Cette vitesse est comparable aux valeurs obtenues avec le premier modèle pour de faibles ouvertures. Les données expérimentales n'ont pas permis d'ajuster l'ensemble des expérimentations réalisées.

**Tableau IV - 7 : évaluation de la vitesse convective déduite des expérimentation en milieu basique sur des fissures modèles verticales.**

Ouverture (μm)	Durée (jours)	ℓ (m)	ξ <sub>entrée</sub>	% erreur	ξ <sub>sortie</sub>	% erreur	$\frac{k_1}{D}$ (m <sup>-1</sup> )	U (m/s)
40	28	23,57	0,0022	11	0,001	17	8,87	9,77 10 <sup>-7</sup>
40	84	24,9	0,0017	23	0,0009	147	12,6	1 10 <sup>-6</sup>
60	4	23,4	0,0092	89	0,000402	64	8,1	2,48 10 <sup>-6</sup>
60	7	23,36	0,0128	37	0,000411	N.D.	5,7	2,43 10 <sup>-6</sup>
60	15	23,2	0,0092	23	0,000409	23	7,94	2,44 10 <sup>-6</sup>
60	28	23,31	0,0094	13	0,000412	86	7,76	2,42 10 <sup>-6</sup>
60	54	24,1	0,0124	203	-	-	-	-
60	55	23,75	0,0111	71	0,00041	24	6,58	2,43 10 <sup>-6</sup>
60	84	23,83	0,007	5,7	0,00093	101	4,58	1,08 10 <sup>-6</sup>
60	112	23,08	0,0085	32,7	0,000936	19	3,75	1,07 10 <sup>-6</sup>
90	63	24,4	0,0145	22,2	0,00126	457	2,18	7,91 10 <sup>-7</sup>
170	28	23,43	0,0209	25	-	-	-	-
200	61	23,87	0,0518	21	0,00049	8	3,86	2 10 <sup>-6</sup>

La conservation d'une vitesse de convection de l'ordre de  $10^{-6}$  m.s<sup>-1</sup> traduit la difficulté d'ajuster l'exponentielle croissante caractérisée généralement par quelques points, sur une courte distance, i.e. 1 mm. Par ailleurs, pour de grandes ouvertures, la pellicule d'altération a tendance à se détacher de la surface à l'approche des bords de la fissure et à rendre difficile la détermination d'un nombre conséquent de mesures d'épaisseur, nécessaires à un meilleur ajustement.

Notons la valeur de  $\frac{k_1}{D}$  pour les fissures verticales plus faibles que celles obtenues pour les fissures horizontales.

La vitesse convective induite par un gradient de concentration au sein d'une fissure verticale altérée en condition basique, en considérant une cinétique d'ordre 0, est estimée à environ 3 10<sup>-6</sup> m.s<sup>-1</sup> pour une ouverture 40 μm. Elle augmente avec l'ouverture. Pour une ouverture de 60 μm, le modèle prévoit une chute du nombre de Péclet d'une valeur proche de l'unité pour la solution basique à une valeur d'un ordre de grandeur inférieure. Ceci expliquerait un impact visible de la vitesse convective dans le cas de l'altération en milieu basique qui n'est

pas clairement observable dans le cas de l'altération en eau pure. La prise en compte d'une cinétique d'ordre 1 confirme la valeur obtenue pour la vitesse convective au sein d'une fissure modèle d'ouverture 60  $\mu\text{m}$ .

## 2. La modélisation de l'altération au sein d'une fissure modèle

### 2.1. Les lois cinétiques pour l'altération du verre

De nombreux travaux se basent sur la théorie de l'état de transition pour décrire les cinétiques d'altération des verres, comme celles des minéraux. Cette théorie suppose qu'il existe un complexe activé (Eyring, 1935), qui est un intermédiaire entre le réactif et le produit d'une réaction élémentaire. La formation de cette entité de plus haut état énergétique définirait l'étape cinétiquement limitante de la réaction. Aagard et Helgeson (1982) se sont employés à déterminer une formulation pour la loi cinétique gouvernant l'altération des minéraux, en considérant que l'altération globale est définie par une réaction élémentaire dont l'estimation de la constante cinétique repose sur la théorie de l'état de transition (Lasaga, 1981). Cette loi prend la forme suivante :

$$V = k_+ a_{p*} \left( 1 - \exp\left(\frac{-A}{\sigma RT}\right) \right)$$

Avec

$k_+$  : la constante cinétique de formation du complexe activé.

$a_{p*}$  : l'activité du complexe activé, qui peut être exprimée en fonction des activités en réactifs  $i$  participant à la réaction avec un coefficient stœchiométrique  $v_i$ , soit

$$a_{p*} = \prod_i a_i^{v_i}.$$

$A$  : l'affinité de la réaction.

$\sigma$  : l'ordre de la réaction vis à vis du complexe activé.

Rappelons l'affinité d'une réaction caractérisée par une constante d'équilibre  $K$  et un produit ionique  $Q$  :  $A = -RT \ln Q / K$

Avec

$R$  : la constante des gaz parfaits.

$T$  : la température (K).

#### Equilibre entre le verre et la solution avec un terme d'affinité basé sur la silice pure

Sur ces bases théoriques, Grambow (1985) propose que l'étape limitante de la dissolution du réseau vitreux soit la dernière étape d'hydrolyse. Il suppose qu'il existe un complexe activé de configuration intermédiaire entre l'absorption de l'eau sur la liaison Matrice-SiOH<sub>3</sub> et l'acide orthosilique dans la solution (voir Figure IV – 5).



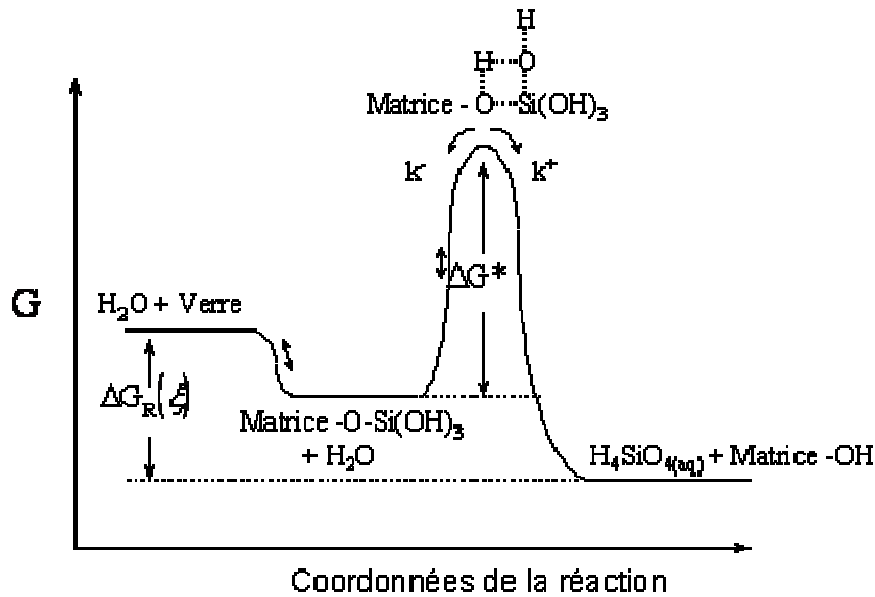


Figure IV - 5 : les étapes réactionnelles conduisant à l'altération des verres nucléaires, selon Grambow 1985.

L'altération du verre est alors décrite par le chemin réactionnel de la Figure IV – 6 dont l'étape limitante à considérer est illustrée par la Figure IV – 7. La dissolution du verre est contrôlée par cette réaction finale.

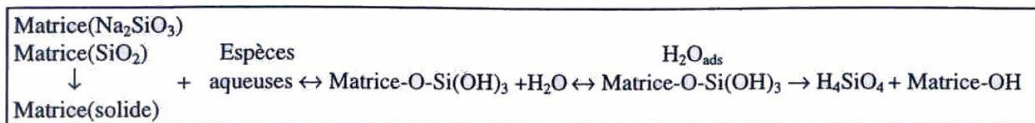


Figure IV - 6 : étapes réactionnelles représentant l'altération d'un verre nucléaire

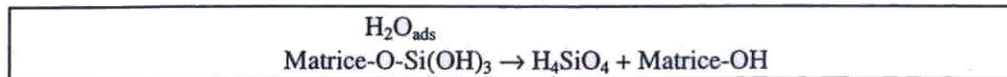


Figure IV - 7 : étapes réactionnelles simplifiées représentant l'altération d'un verre nucléaire

Dans cette approche, l'activité du complexe activé peut être décrite en fonction de celle de l'acide orthosilicique, H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, soit :

$$V = k_0 \left( a_{\text{H}^+} \right)^n \left( 1 - \frac{a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{a_{\text{H}_4\text{SiO}_4, \text{sat}}} \right)$$

Avec

$k_0$  : la constante cinétique.

$a_{\text{H}^+}$  : l'activité du proton en solution.

$n$  : le coefficient de stœchiométrie du proton dans la vitesse de réaction initiale.

$a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$  : l'activité de l'acide orthosilicique, H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, dans la solution.

$a_{\text{H}_4\text{SiO}_4, \text{sat}}$  : l'activité de l'acide orthosilicique à saturation par rapport au verre sain.

Ce formalisme permet de retranscrire le ralentissement de la cinétique d'altération avec l'augmentation de la concentration en silicium, mais il implique également une vitesse d'altération nulle à l'atteinte de la saturation en acide orthosilicique. Par la suite, cette loi a été combinée à la diffusion de l'eau dans la pellicule d'altération, afin de produire une diffusion apparente du silicium et ainsi de maintenir une vitesse d'altération après l'atteinte de la saturation (Grambow *et al.*, 2001). Un problème important relatif à l'application de cette loi est la non unicité du terme  $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4, \text{sat}}$ , suivant les conditions d'altération et les matériaux considérés.

L'amélioration de la description, proposée par Grambow, par Munier *et al.* (2004) consiste à introduire la précipitation d'un gel sous la forme d'une solution solide d'oxydes ou d'hydroxydes ou de métasilicates. Cette solution solide est à l'équilibre avec la solution. Cette approche décrit la formation d'un gel de composition variable. Les compositions des gels simulés ainsi que la quantité de silicium dissoute sont en très bon accord avec les expérimentations.

#### Equilibre entre la pellicule d'altération et la solution

A la suite des travaux de Grambow (1985), Bourcier *et al.* (1990) suppose l'existence d'un équilibre entre la pellicule d'altération et la solution. Ceci implique que la vitesse d'altération du verre dépend de la composition de cette pellicule d'altération. Elle est définie comme étant le réseau vitreux après le départ des alcalins et du bore (verre hydraté). Elle est décrite comme une solution solide dont les pôles sont la silice amorphe, l'hydroxyde de Fer ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) amorphe, la Gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), la Portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) et la Brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). Sa dissolution est l'étape limitante et le terme d'affinité est déterminé par cette solution solide. Cette composition est fondée sur des observations expérimentales et évolue au cours du temps. L'évolution des concentrations en éléments majeurs en solution est bien reproduite mais les valeurs peuvent être sur ou sous estimées suivant les éléments considérés. L'amélioration de ce modèle est assujettie à une meilleure description thermodynamique du gel.

#### Introduction d'un terme d'affinité multiélémentaire

Mc Grail *et al.* (1997) définissent une loi d'altération d'un verre borosilicaté en considérant un complexe activé limitant de forme aluminosilicaté. La paramétrisation de cette loi en condition dynamique est ensuite vérifiée en statique.

Cette approche est également suivie par Daux *et al.* (1997) pour décrire l'altération des verres basaltiques. L'échange entre les éléments modificateurs du verre (alcalins et alcalino-terreux) donne lieu à la formation d'une interface de verre basaltique hydraté. L'étape limitante est alors la dissolution de cette pellicule via la réaction suivante :



Avec  $\text{SiAl}_{0,36}\text{Fe}_{0,13}(\text{OH})_{5,62}$  la composition de la pellicule de verre basaltique altéré, désignée HBG (hydrated basaltic glass), normalisée à un atome de Si.

Si le précurseur du complexe activé est de même stœchiométrie que HBG, la vitesse de dissolution est alors décrite par l'équation suivante :

$$V = k_0 \left( a_{\text{H}^+} \right)^n \left( 1 - \frac{Q_{\text{HBG}}}{K} \right)$$

Avec :

K : la constante d'équilibre de la réaction.

$Q_{\text{HBG}}$  : le produit ionique de la réaction de dissolution de HBG. Il est écrit de la manière suivante :

$$Q_{\text{HBG}} = (a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}) (a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-})^{0,36} (a_{\text{Fe}(\text{OH})_3})^{0,18} (a_{\text{OH}^-})^{-0,36}$$

Daux *et al.* appliquent avec succès ce formalisme à des expérimentations menées en débit mais proches de l'équilibre, alors que Técher *et al.* (2001) soulignent les limites de ce même formalisme et de celui introduit par Grambow (1985) pour le verre naturel basaltique altéré en condition statique. Técher *et al.* montrent notamment que la chute de vitesse prédite est plus rapide que celle observée.

#### Proposition d'un formalisme général

En 2001, Oelkers propose un formalisme général en prenant en compte la plupart des comportements observés dans le cas de la dissolution des minéraux aluminosilicatés ou des verres naturels basaltiques. Il considère une succession d'étapes conduisant à la destruction du réseau du matériau. L'échange des métaux contenus dans le réseau, principalement avec des protons est à la base de sa réflexion. Une des principales difficultés est la détermination du complexe activé à prendre en compte. Une étude de la structure minérale, notamment des liaisons entre les cations du réseau, ainsi que des considérations simples sur les vitesses d'hydrolyse des liaisons participant à la dissolution constituent des indices pour la composition du complexe activé. Le formalisme qu'il propose se résume en la loi de Grambow, dans le cas où tous les métaux échangeables sont passés en solution.

Sur la base de l'ensemble de ces travaux, de Combarieu (2007) propose une loi de dissolution globale du verre nucléaire dans un environnement réactif. Sa loi repose sur une combinaison de mécanismes : l'hydrolyse des liaisons du réseau, la formation d'un gel et la diffusion des éléments dans ce gel. L'hydrolyse du réseau est décrite par une succession de trois étapes :

- première étape : formation d'un gel, après le départ des éléments mobiles, de forme  $\text{Si}_1\text{Al}_{0,127}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,048}\text{O}_{3,46}\text{H}_{2,4}$ ,
- deuxième étape : hydrolyse du gel. Le silicium représentant l'élément majoritaire du verre, la destruction du réseau passe par la dissolution de tous les atomes de silicium. Les cations Al et Fe présentant des liaisons moins stables que le silicium sont hydrolysés plus rapidement que ce dernier,
- troisième étape : les tétraèdres de silicium partiellement hydrolysés, qui constituent les précurseurs du complexe activé, sont dissociés de la surface. La formation de ce précurseur est dépendante du départ des cations Al et Fe.

La vitesse d'hydrolyse des liaisons à la surface du verre s'écrit alors sous la forme suivante :

$$V = k_0^+ \exp\left(\frac{-E_a}{R T}\right) X_{\text{Si}} (1 - \Omega_{\text{Si}})$$

Avec

$k_0^+$  : la constante cinétique de la vitesse d'hydrolyse d'un silicium de surface.

$E_a$  : énergie d'activation pour la vitesse de dissolution du verre.

$R$  : constante des gaz parfaits.

$T$  : température (K).

$X_{\text{Si}}$  : l'activité du silicium à la surface du solide.

$\Omega_{\text{Si}}$  : l'indice de saturation de la phase purement siliceuse correspondant à la troisième étape.

La prise en compte uniquement de l'effet de l'aluminium semble suffisante pour décrire les données expérimentales et est retenue dans le modèle. Le terme  $X_{Si}$  se simplifie alors sous la forme suivante :

$$X_{Si} = \frac{1}{1 + \left( \frac{1}{K_{AlH}} \left[ \frac{Al^{3+}}{H^+} \right]^3 \right)^{\frac{1}{n_{Al}}}}$$

Avec

$[Al^{3+}]$  : l'activité en aluminium en solution.

$[H^+]$  : l'activité en proton en solution.

$K_{AlH}$  : la constante d'équilibre thermodynamique de l'hydroxyde d'aluminium (Gibbsite).

$n_{Al}$  : le nombre de silicium partiellement hydrolysé formé par le départ de l'aluminium, considéré à 3.

L'application de la loi globale, combinant l'hydrolyse du réseau vitreux avec la précipitation de phases et la diffusion réactive, à l'altération du verre en milieu non réactif présente une bonne adéquation entre la modélisation et l'expérimentation. L'étude de milieu réactif traduit également un bon potentiel.

#### Description de la vitesse résiduelle d'altération du verre

Les modèles proposés précédemment se sont attachés à retranscrire l'ensemble des étapes de l'altération, mais surtout le régime de vitesse initial et la chute de vitesse. Chave (2008) s'attache à décrire spécifiquement le maintien d'une vitesse d'altération sur le long terme. Il modélise la vitesse résiduelle en prenant en compte les deux sources générant cette dernière :

- la diffusion réactive des éléments dans la pellicule d'altération,
- la précipitation de phases secondaires, de type phyllosilicate ou zéolithe, expliquant les rétentions des éléments.

Les études expérimentales entreprises par Chave (2008) ont abouti à la détermination d'une expression concernant le coefficient de diffusion pour le bore, pour SON 68 :

$$D_B = D_0 \left( a_{OH^-} \right)^{n'} e^{\frac{-E'_a}{RT}} \quad \text{pour } 8 < \text{pH} < 10 \text{ et } 30^\circ\text{C} < T < 90^\circ\text{C}$$

Avec

$$E'_a = 83,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$n' = -0,328$$

$$D_0 = 9,95 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$$

Cette loi est appliquée sur l'ensemble des éléments constitutifs, avec le même coefficient de diffusion sans distinction de leur incorporation dans le verre. La résolution de la seconde loi de Fick pour un milieu semi infini avec une hydrolyse nulle introduit une relation relative à la vitesse d'altération en fonction de la masse volumique du verre  $\rho$  et du temps  $t$  :

$$V_{diffusion} = \rho \sqrt{\frac{D_0 \left( a_{OH^-} \right)^{n'} e^{\frac{-E'_a}{RT}}}{\pi \cdot t}}$$

Le processus d'hydrolyse condensation est prédominant lors de la chute de vitesse alors que la diffusion est caractéristique de forts progrès de réaction ; ceci justifie l'hypothèse d'une vitesse d'hydrolyse nulle pour la détermination de la vitesse liée à la diffusion réactive. Le même formalisme est utilisé pour décrire la diffusion dans le gel dans les travaux de Combarieu (2007).

Cette loi,  $V_{diffusion}$ , est combinée à une vitesse d'hydrolyse pure du réseau vitreux asservie à la formation du gel pour rendre compte de son effet passivant. Dans une première approche, seule une phase purement siliceuse est prise en compte (la loi cinétique d'hydrolyse se résume alors à celle décrite dans les travaux de Grambow en 1985) pour former une loi de dissolution globale du verre. Cette dernière est également associée à la précipitation de phases décrivant la formation d'un gel (phase amorphe) et la précipitation de phases secondaires cristallisées. Le gel est matérialisé par un ensemble de phases, contenant chacune un seul cation. Les phases sont sélectionnées sur la base d'observations expérimentales. Dans cette approche, seul le gel le plus protecteur, i.e. celui constitué au cours de la diffusion réactive des éléments, est décrit.

Ce formalisme décrit correctement le comportement du verre SON 68 en milieu fermé en régime résiduel, pour une large gamme de S/V de  $80 \text{ cm}^{-1}$  à  $2000 \text{ cm}^{-1}$  (surface réactive sur volume de solution) et de température (de 30 à 90 °C).

#### Remarque :

Gin et Jegou (1998) soulignent les difficultés théoriques de l'application de la loi Aagard et Helgeson dans le cas de la dissolution des verres nucléaires. Ces difficultés sont notamment liées à la définition d'une série d'étapes élémentaires, dont une est limitante, ainsi que d'une constante d'équilibre thermodynamique pour le verre. Néanmoins, comme nous l'avons vu, beaucoup d'auteurs se basent sur les travaux de Aagard et Helgeson pour définir une loi cinétique de dissolution des verres ou des minéraux, qui se révèle performante dans de nombreux cas.

## 2.2. Première approche de modélisation de l'altération au sein d'une fissure

Les premières études réalisées au sein du laboratoire ont eu pour objectif de décrire le couplage chimie transport au sein d'une fissure en combinant une description chimique et physique du système simple. L'ensemble des approches envisagées relatives à ce type de description est présenté succinctement.

### 2.2.1. Loi du premier ordre simple

La première loi cinétique envisagée pour décrire le comportement du verre face à l'altération est une loi simple d'affinité du premier ordre en fonction du silicium. Elle donne lieu à l'écriture suivante :

$$V(t) = \frac{de}{dt} = V_0 \left( 1 - \frac{C^{\text{sol}}_{\text{Si}}(t)}{C^*} \right)$$

Avec

$V_0$  : vitesse initiale d'altération.

$C^*$  : concentration en silicium à saturation avec le verre, à l'interface réactionnelle.

$C_{Si}^{sol}(t)$  : concentration en silicium dans la solution extérieure.

$e(t)$  : épaisseur de verre altéré.

Dans ce cas, l'interface réactionnelle correspond à une interface entre le verre sain et l'eau. L'influence du gel est négligée. La chute de vitesse est très rapide au cœur de la fissure, car la concentration en silicium atteint très vite la saturation. Les épaisseurs de verre altéré obtenues par calcul sont très faibles devant les épaisseurs mesurées (quelques nanomètres par rapport à des observations d'épaisseur de gel d'une centaine de nanomètres dans des conditions d'altération en statique dans de l'eau pure) (Thierry, 2003). La loi est invalidée pour ces systèmes ; ceci est confirmé par l'étude de Chave (2008) qui met en évidence l'importance cruciale de la diffusion réactive au sein du gel en ce qui concerne l'altération du verre dans des milieux fermés et confinés (fort rapport S/V : surface réactive sur volume de solution).

### 2.2.2. Description du caractère protecteur du gel dans la loi d'altération du verre

Par la suite, la prise en compte de l'influence du gel en tant que barrière diffusionnelle a été introduite dans la modélisation de l'altération d'une fissure par Cavaillès (2003). Les principales hypothèses de la loi d'altération du verre relatives à ce modèle, nommé modèle V(t), (Ribet, 2001) sont les suivantes :

- La dynamique de l'altération du verre est décrite comme l'avancée du front d'altération où le verre se transforme en gel,
- L'altération du verre est isovolumique : l'épaisseur de gel est égale à l'épaisseur de verre altéré,
- Certains éléments du verre comme le silicium sont retenus en partie dans ce gel, d'autres complètement libérés : c'est le cas du bore, du sodium et du lithium,
- Le silicium solubilisé à l'interface verre-gel est transporté par diffusion à travers l'eau interstitielle des pores du gel,
- La cinétique d'altération est pilotée par la concentration en silicium, définie selon une loi du premier ordre appliquée à l'interface verre-gel.

En considérant qu'il s'établit entre le verre et la solution un profil de concentration linéaire, on peut démontrer que la vitesse d'altération s'écrit sous cette forme :

$$V(t) = V_0 \left( 1 - \frac{C_{Si}^{int}}{C^*} \right) = \left( \frac{V_0 \left( 1 - \frac{C_{Si}^{sol}(t)}{C^*} \right)}{1 - \frac{V_0 g(t) C_{slb}}{D_{gel} C^*}} \right) \text{ Avec } C_{slb} = C_v (1 - f_{si}) \text{ et } f_{si} = 1 - e^{-\alpha C_{Si}^{sol}}$$

Avec

$V_0$  : vitesse initiale d'altération.

$C^*$  : concentration en silicium à saturation avec le verre, à l'interface réactionnelle.

$C_{Si}^{int}(t)$  : concentration en silicium à l'interface verre sain et gel à l'instant t.

$D_{gel}$  : coefficient de diffusion des éléments dans le gel.

$C_{Si}^{sol}(t)$  : concentration en silicium dans la solution extérieure à l'instant t.

$C_{slb}$  : concentration en silicium solubilisable.

$C_v$  : concentration en silicium dans le verre (solide).

$g(t)$  : épaisseur de verre altéré.

$\alpha$  : paramètre du modèle.

$f_{si}$  : fraction de silicium retenu dans le verre.

Le système est décrit par la Figure IV – 8.

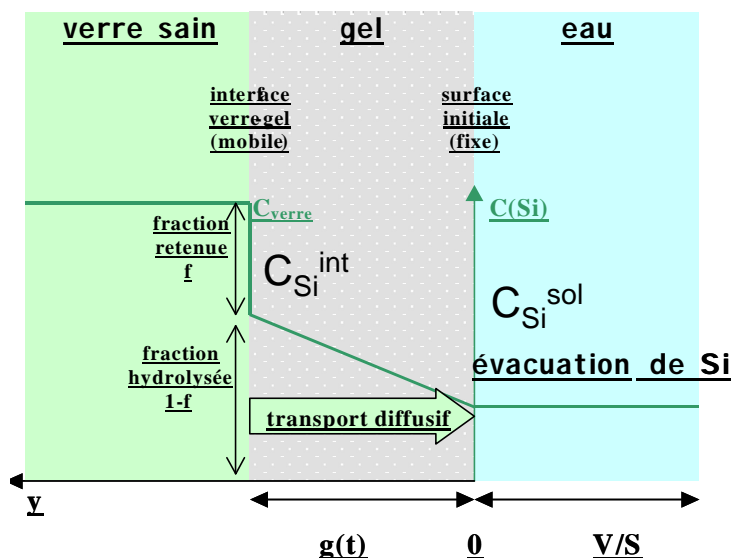


Figure IV - 8 : représentation schématique de l'altération du verre en considérant le caractère protecteur du gel formant une barrière diffusive.

Le terme au dénominateur impose, en première approximation, un régime en racine carrée du temps en fonction du coefficient de diffusion dans le gel, ce qui est proche des observations expérimentales. L'ajustement des valeurs de  $D_{gel}$ ,  $C^*$  et  $\alpha$  a montré une dépendance de  $D_{gel}$  et  $C^*$  en fonction du paramètre  $S/V$  (surface de verre sur volume de solution). Une écriture plus rigoureuse de  $C^*$  faisant intervenir les  $pK_a$  de l'acide silicique montre encore une dépendance en fonction du  $S/V$ . Ceci tend à souligner que les mécanismes à l'œuvre dans les régimes d'altération ne sont pas tous intégrés dans cette formulation (Thierry, 2003).

L'introduction de cette loi dans la modélisation de l'altération du verre au sein d'une fissure a mis en évidence un profil d'épaisseur de gel calculé qui reproduit qualitativement celui mesuré, pour un écart de 40  $\mu m$  entre les pastilles. Cependant les épaisseurs de gel calculées sur les faces externes de la fissure modèle sont trop élevées par rapport à celles mesurées. Cette différence s'accroît au cours du temps. L'augmentation de l'ouverture de la fissure s'accompagne d'un rapprochement entre les courbes prédites et les courbes simulées. Il semble donc que le coefficient de diffusion dans le gel à l'extérieur de la fissure ne soit pas la cause de la divergence entre les courbes simulées et les courbes expérimentales pour de faibles ouvertures, mais qu'un autre phénomène que la diffusion semble intervenir à l'interface fissure – solution extérieure. Certains mécanismes impliqués dans l'altération, tels que la diffusion de l'eau dans le verre, n'ont pas été pris en compte dans cette formulation.

### 2.2.3. Loi chimique combinant une loi du premier ordre avec la diffusion de l'eau dans le verre et une vitesse résiduelle constante

Dans l'optique d'une modélisation de l'altération au sein d'une fissure, l'introduction d'un coefficient de diffusion dans le gel dépendant du paramètre  $S/V$  (surface sur volume) n'est pas envisageable. Afin de s'affranchir de cette difficulté, une loi cinétique plus simple mais décrivant les régimes résiduels, via la diffusion de l'eau dans le gel et un terme constant, a été introduite. En effet, ces régimes lents sont prédominants dans une fissure et sur des périodes d'altération importantes. Cette nouvelle loi s'écrit selon la forme suivante (Thomas, 2004) :

$$V(t) = V_0(pH(t)) \left( 1 - \frac{C_{Si}(t)}{C^*(pH(t))} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{D_w}{t} \right)^{1/2} + V_r$$

Avec

$V_0$  : vitesse initiale d'altération.

$C^*$  : concentration en silicium à saturation avec le verre, à l'interface réactionnelle.

$C_{Si}(t)$  : concentration en silicium dissous à l'instant  $t$ .

$D_w$  : coefficient de diffusion de l'eau dans le verre.

$V_r$  : vitesse résiduelle d'altération.

La concentration de silicium solubilisable,  $C_{slb}$ , dans cette approche est également définie par rapport à un paramètre  $\alpha$ , suivant la relation suivante :

$$C_{Si, slb} = C_{V, Si} e^{-\alpha C_{H_4SiO_4}}$$

Avec :

$C_{V, Si}$  : concentration en silicium dans le verre (solide).

$C_{H_4SiO_4}$  : concentration en orthosilicate de silicium dans la solution, qui est définie en fonction de la constante d'équilibre  $K_I$  de l'équation  $H_4SiO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_3SiO_4^-$  suivant

$$\text{l'expression suivante : } C_{H_4SiO_4} = \frac{C_{Si}}{1 + 10^{pH - pK_I}} .$$

Les hypothèses associées à ce modèle sont similaires à celles décrites pour le modèle précédent avec les modifications suivantes :

- la cinétique d'altération est pilotée par le silicium avec une loi du premier ordre simple appliquée à l'interface verre-eau, jusqu'à saturation du silicium (atteinte de  $C^*$ ),
- au-delà de la saturation du silicium, le verre continue à s'altérer du fait de la diffusion de l'eau (coefficient de diffusion  $D_w$ ) et d'une vitesse constante ( $V_r$ ),
- lors de l'altération du verre, on considère que le relâchement des alcalins (sodium et lithium) est congruent à celui du bore.

La prise en compte de la convection dans les fissures, décrite sous la forme d'un écoulement forcé à vitesse constante (notée  $u$ ), et de l'effet de la précipitation sous la forme d'un terme puits en silicium a également été introduite (Jacqué, 2005).

Les résultats des simulations montrent qu'il est possible de reproduire de manière assez correcte les profils d'altération observés pour une fissure modèle de 40  $\mu m$  d'ouverture correspondant aux résultats présentés en Partie II paragraphe § 1.4 ; on constate un bon accord sur les épaisseurs internes simulées et expérimentales mais une déviation au niveau des épaisseurs à l'extérieur. Ceci est permis par l'optimisation des valeurs des paramètres du modèle. Ces valeurs optimales sont  $\alpha = 0,019$ ,  $C^*_{H_4SiO_4} = 15,8 \text{ g/m}^3$  et  $D_w = 8.10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$ . Toutefois ces résultats sont à nuancer car d'après le modèle on est dans des conditions d'altération pilotées par la diffusion de l'eau dans le verre (avec un coefficient de diffusion élevé par rapport aux valeurs des coefficients d'interdiffusion mesurées sur les verres, soit entre  $10^{-24}$  et  $10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$ ). La phase de chute de vitesse due à la création d'un gel passivant, qui est la plus délicate à modéliser, ne pilote pas l'altération du verre dans ce modèle. De plus l'accord entre le modèle et l'expérience se base sur l'existence d'un écoulement qui entraîne un profil d'altération asymétrique. Celui-ci n'a pas pu être directement comparé à l'expérience.

L'ensemble des approches envisagées a montré qu'une description plus fine de la chimie du système était nécessaire pour espérer rendre compte du couplage chimie transport dans une fissure modèle.



## 2.3. Modélisation de l'altération au sein d'une fissure par un code couplant chimie et transport

Cette modélisation a pour objectif de décrire de manière plus fine les processus chimiques associés à un transport décrit par des mécanismes de transport diffusif ou convectif. Dans une première approximation, le transport convectif est décrit simplement par un terme constant, la chimie étant un paramètre clé de la description de ces systèmes. Un code couplant une chimie complexe mais une description de l'écoulement limitée à l'équation de Darcy peut s'avérer suffisant.

### 2.3.1. Outil de modélisation

L'outil retenu pour cette étude est le code HYTEC, développé à l'Ecole des Mines. C'est un code en milieu poreux, qui utilise une approche par milieu continu équivalent (Van der Lee *et al.*, 2003). Il repose sur le couplage d'un logiciel de spéciation géochimique CHESS (Van der Lee, 2005) et d'un logiciel d'écoulement et de transport R2D2 (Lagneau, 2005).

#### 2.3.1.1. Le code géochimique CHESS

Il permet de calculer la spéciation des éléments (la répartition d'un élément suivant les différentes formes chimiques qu'il peut prendre), ainsi que les indices de saturation de la solution par rapport aux minéraux.

Il utilise la méthode des composants de base, qui a pour but de représenter l'ensemble des espèces chimiques avec un nombre minimum de composants de base. Le nombre de ces composants  $N_c$  est donné par le nombre total d'espèces chimiques  $N_e$  moins le nombre de réaction  $N_r$ . Le composant de base  $C_i$  de l'élément  $i$  est défini par rapport aux espèces  $E_j$ , suivant l'équation de la conservation de la concentration :

$$[C_i]_{total} = \sum_j^{N_e} \alpha_{ij} [E_j] \text{ avec } \alpha_{ij} \text{ le coefficient de stœchiométrie.}$$

La combinaison de cette équation avec la loi d'action des masses permet d'obtenir l'équation suivante :

$$[C_i]_{total} - \sum_j^{N_e} \left( \alpha_{ij} \cdot \frac{K_j}{\gamma_j} \cdot \prod_k^{N_c} (\gamma_k [C_k])^{\alpha_{jk}} \right) = 0$$

Avec

$K_j$  : la constante d'équilibre de l'espèce  $j$ .

$\gamma_j$  : le coefficient d'activité de l'espèce  $j$ .

Le système d'équation est résolu par un algorithme numérique basé sur la méthode itérative de Newton-Raphson. A chaque itération, le code calcule les indices de saturation des minéraux, qui définissent la précipitation ou la dissolution d'un minéral (un minéral sursaturé précipite alors qu'un minéral sous-saturé se dissout). Le code itère jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

Des cinétiques de dissolution et de précipitation peuvent également être introduites via une formulation appelée WYME, qui se transcrit par l'équation suivante :

$$\frac{dC}{dt} = \sum_i k_{m,i} \cdot W_i \cdot Y_i \cdot M_i \cdot E_i$$

Avec

$k_m$  : la constante de réaction ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

W : un terme d'activité qui traduit la dépendance d'une réaction par rapport à la concentration en un élément j :  $W_i = \prod_j ([C_j]_{\text{total}})^{n_j}$ .

Y : un terme décrivant la dépendance par rapport à l'état de saturation de la solution  $\Omega$ , défini comme le rapport entre le produit ionique sur le produit de solubilité d'un minéral.

M : un terme de Monod, qui permet de décrire un effet inhibiteur ou catalyseur d'un élément.

E : un terme exponentiel, qui permet de décrire le ralentissement d'une vitesse de réaction à l'approche de l'équilibre grâce à l'introduction d'une dépendance exponentielle vis à vis du produit d'activité ionique.

Le terme de Monod permet de rendre compte du besoin absolu qu'une espèce  $S_j$  ou plusieurs espèces soit présente pour qu'une réaction chimique s'opère. Il est représenté par la syntaxe suivante :

$$M_i = \prod_j \left( \frac{S_j^{m_{1j}}}{\kappa_j^{m_{1j}} + S_j^{m_{1j}}} \right)^{m_{2j}}$$

Avec :

$\kappa_j$  : constante de demi-saturation. C'est la concentration de l'espèce  $S_j$  pour laquelle le terme de Monod est égale à 0,5.

$m_{1j}$  et  $m_{2j}$  : constante empirique.

Une base de données thermodynamiques est adjointe à ce logiciel. Elle répertorie les réactions de formation des espèces et les constantes thermodynamiques associées.

#### 2.3.1.2. Le code d'écoulement et de transport

Ce logiciel d'écoulement et de transport est basé sur une discrétisation en volumes finis. La solution est approchée par une moyenne sur le volume. L'écoulement est défini par l'équation généralisée de Darcy :

$$\vec{U} = -K \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(h)$$

Avec

U : la vitesse d'écoulement ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

K : le tenseur de la perméabilité du milieu ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

h : la charge hydraulique.

Le transport est décrit par l'équation d'advection-dispersion résumée sous la forme suivante :

$$\frac{\partial \omega c}{\partial t} = \text{div}(D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} c - c \vec{U})$$

Avec

$\omega$  : la porosité du milieu.

c : la concentration en élément.

D : le coefficient de diffusion, qui est la combinaison d'un coefficient de diffusion dans les pores  $D_p$  et de dispersion. Ce dernier est caractérisé par la dispersivité  $\alpha$  ( $m^{-1}$ ) du milieu. Il est décrit par la relation suivante :  $D = D_e = \omega D_p + \alpha \|\vec{U}\|$

### 2.3.1.3. Le couplage

Le couplage entre ces deux logiciels est réalisé de manière séquentielle itérative. Les équations pour l'écoulement, le transport et les réactions chimiques sont résolues successivement de manière itérative jusqu'à l'atteinte du critère de convergence.

### 2.3.2. *Présentation du modèle*

Le modèle utilisé dans notre étude est comparable à celui utilisé par Chave (2008) présentée précédemment paragraphe § 1.2. L'altération au sein d'une fissure se rapprochant de l'altération dans des systèmes à fort S/V étudiés par Chave, cela semble être une bonne première approche. Ce modèle prend en compte :

- l'hydrolyse du réseau siliceux,
- la diffusion réactive des éléments mobiles au sein de la pellicule d'altération,
- la formation du gel le plus protecteur, au cours de la diffusion réactive des éléments.

En première approche, nous ne considérons que la précipitation d'une phase pure siliceuse relative au gel. Ce modèle est référencé par la suite comme **modèle silice pure**. Un autre modèle est également examiné. Il prend en compte la précipitation de phases retranscrivant la formation soit du gel, soit des phases secondaires cristallisées (i.e. les phyllosilicates). Ce modèle est référencé par la suite comme le **modèle complet**.

#### 2.3.2.1. La loi d'altération du matériau

La loi d'altération du verre est une combinaison de deux termes : un terme purement chimique décrivant les processus d'hydrolyse du verre et un terme décrivant la diffusion réactive dans le gel. L'hydrolyse du réseau est décrite par la relation énoncée en Partie I paragraphe § 2.2.1.2. Le deuxième terme est décrit de la même manière que dans les travaux de Chave présentés précédemment paragraphe § 2.1.

Ces deux termes, qui sont supposés intervenir en parallèle et indépendamment, sont sommés pour décrire la loi d'altération du verre :

$$V = V_{hydrolyse} + V_{diffusion}$$

$$V = V_0 \left( a_{H^+} \right)^n e^{\frac{-E_a}{RT}} \left( 1 - \frac{a_{gel}}{a_{gel, sat}} \right) + \rho \sqrt{\frac{D_0 \left( a_{OH^-} \right)^{n'} e^{\frac{-E'_a}{RT}}}{\pi \cdot t}} \quad \text{Eq. IV - 1}$$

La dissolution du verre est donc assujettie à la stabilité du gel, via un terme d'affinité. Ce gel est modélisé par le biais d'une phase siliceuse pure ou d'un ensemble de phases contenant un seul cation, suivant le modèle pris en compte. Compte tenu des modèles de gel, on est contraint d'asservir la saturation du gel à la phase la plus soluble, celle qui décrit le

comportement du silicium (élément majoritaire du verre et du gel), soit  $a_{\text{gel}} = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$  et  $a_{\text{gel, sat}} = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4, \text{sat}}$ . Dans ce cadre, la prise en compte d'une phase purement siliceuse pour la formation du gel ou d'un ensemble de phases ne change rien à la cinétique d'altération, mais bien évidemment les éléments en solution retenus dans le gel ne seront pas reproduits dans le cas où le gel est décrit par une phase purement siliceuse. Les phases précipitent à l'équilibre thermodynamique sans considération de cinétique.

Le tableau suivant récapitule les phases utilisées pour modéliser le gel.

**Tableau IV - 8 : phases considérées pour les éléments constitutifs du gel**

Eléments	Phases considérées		Dénomination par la suite
<i>Modèle</i>	<i>silice pure</i>	<i>Complet</i>	
Si	Chalcédoine	Chalcédoine	Sigel
Al	-	Diaspore	Algel
Ca	-	Ca(OH) <sub>2</sub> (10000 fois moins soluble que la Portlandite)	Cagel
Zr	-	Baddeleyite	Zrgel

Une réflexion menée par Chave (2008) sur la base des travaux de Frugier *et al.* (2003) au sujet de la spéciation du silicium sur une série d'expérimentations menées en eau pure à 90 °C aboutit à la conclusion que le terme de saturation par rapport à l'activité en acide orthosilicique  $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4, \text{sat}}$  est proche de celle de la Chalcédoine, ce qui assoit le choix de cette phase pour décrire la rétention du silicium dans le gel.

#### Précipitation de phases secondaires – uniquement pour le modèle complet

Les phases considérées dans notre travail sont définies dans le Tableau IV – 9. Le choix est conditionné par les travaux de Chave.

**Tableau IV - 9: phases considérées pour les éléments constitutifs du gel.**

Eléments	Phases référencées dans la base de données	Phases non référencées dans la base de données
Ca – Mo	Powellite	
Zn	Zn(OH) <sub>2</sub>	
Zn		Zincsilite : Zn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (OH) <sub>2</sub> (logK = -2 à 90 °C)
Na – Zn – Al – Si		Sauconite : Na <sub>0,4</sub> Zn <sub>3</sub> Al <sub>0,4</sub> Si <sub>3,6</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> (logK = -11 à 90 °C)
Ni	Ni(OH) <sub>2</sub> ,	
Ni – Si		Pimelite Ni <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> (logK = -11 à 90 °C)
Fe	Fe(OH) <sub>3</sub>	
Fe – Si – Na - Al	Nontronite-Na	
P – Ca	Hydroxylapatite	

Les phases non référencées dans la base de données, sont introduites pour rendre compte d'observations expérimentales. La littérature n'ayant pas permis de définir les constantes

thermodynamiques des équations de formations de ces composés, elles ont été choisies de manière à imposer des concentrations en solution représentatives des expérimentations ([Zn] et [Ni] respectivement  $10^{-5}$  et  $10^{-6}$  mol.l<sup>-1</sup>).

### 2.3.2.2. La transcription du modèle sous le formalisme de HYTEC

#### Le verre

Le verre est défini en fonction des espèces de base de CHESS en respectant sa composition en pourcentage molaire élémentaire (voir Tableau IV – 10).

**Tableau IV - 10 : composition en pourcentage molaire élémentaire en composants de base de CHESS pour le verre SON68.**

Al <sup>3+</sup>	B(OH) <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
0,0206	0,0863	0,0154	0,0046	0,0066	0,0284	0,0682
Cs <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SiO <sub>2</sub> (aq)	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O
0,0022	0,0007	0,0008	0,1621	0,0025	-0,2554	-0,00715

Le matériau, caractérisé par la composition décrite dans le Tableau IV – 10, présente une masse molaire de 19,87 g/mol.

#### La loi cinétique

L'ensemble des expérimentations réalisées étant effectué à la même température (90 °C), le terme d'activation n'a pas été introduit dans le formalisme de la loi cinétique. Au sein du code HYTEC, la cinétique de dissolution du verre définie par l'équation Eq. IV – 1 est décrite de la manière suivante :

$$V = k_0 \left( a_{H^+} \right)^n \left( 1 - \frac{a_{H_4SiO_4}}{a_{H_4SiO_4, sat}} \right) + \frac{k_0'}{\left( 1 + \frac{t}{\tau} \right)^p} \left( a_{OH^-} \right)^{n'}$$

$$\text{avec } k_0' \sqrt{\tau} = \frac{\rho}{\sqrt{\pi M}} \sqrt{D} \quad \text{et } p = 0,5$$

Le premier terme de la loi correspondant à la partie purement chimique alors que le deuxième se réfère à la diffusion réactive des éléments. Le paramètre  $\tau$  a été introduit dans la loi de puissance de HYTEC, pour éviter d'obtenir une vitesse infinie quand  $t$  tend vers 0. Sa valeur est prise par défaut à 1 seconde.

La constante cinétique relative à l'hydrolyse est déterminée à partir des données expérimentales d'altération de monolithes en régime dynamique (Advocat, 1991c). La constante cinétique relative au terme diffusif est issue des travaux de Chave (2008). Ces paramètres sont récapitulés dans le Tableau IV - 11.

**Tableau IV - 11 : constantes cinétiques associées à l'altération du verre SON68 et les exposants de dépendance en pH ou pOH.**

$k_0$ (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	n	$k_0' \tau^{1/2}$ (mol/m <sup>-2</sup> /s <sup>-1</sup> )	n'
-3,69 10 <sup>-10</sup>	-0,4	-2,48 10 <sup>-7</sup>	-0,164

### 2.3.3. Modélisation des fissures modèles

Les expérimentations qui ont été modélisées ont été effectuées à 90 °C. Les fissures modèles sont constituées de deux pastilles parallélépipédiques de verre SON 68.

#### 2.3.3.1. Fissures modèles avec faces externes non protégées

##### Considérations préliminaires

La première comparaison entre expérimentation et modélisation est effectuée sur des résultats issus de l'altération d'une fissure modèle verticale d'ouverture 60 µm dans 100 ml d'eau pure pendant 290 jours. La perte de masse des éléments dosés par ICP peut être déterminée, suivant la procédure définie Partie II paragraphe § 2.3, en considérant le rapport surface réactive externe à la fissure sur volume extérieur de solution (S/V de 0,14 cm<sup>-1</sup>). En effet, les surfaces externes participent majoritairement à l'évolution des concentrations en solution. Les pertes de masse normalisée calculées pour tous les éléments dosés sont illustrées par la Figure IV – 9.

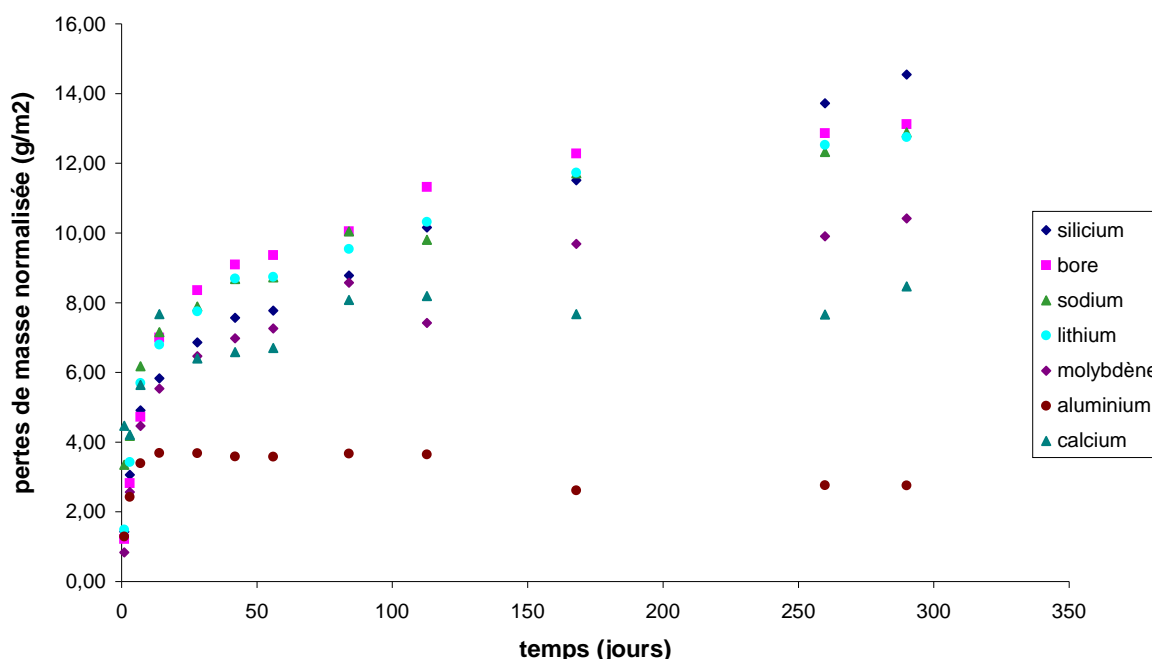


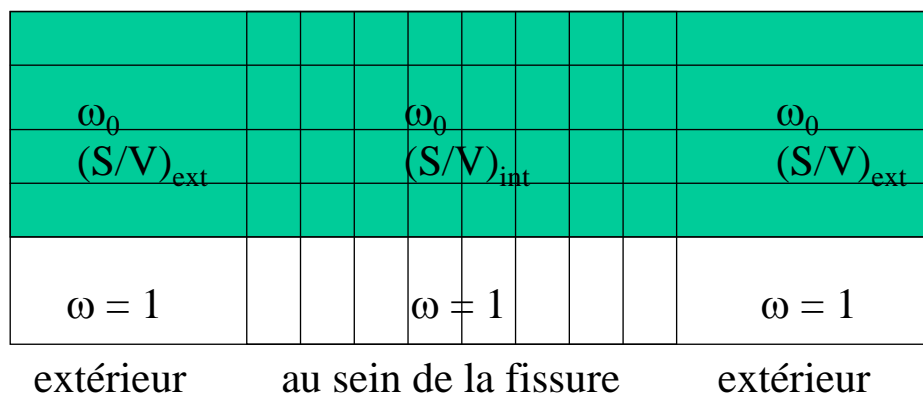
Figure IV - 9 : perte de masse normalisée au cours du temps pour une expérimentation réalisée sur une fissure modèle de 60 µm d'ouverture altérée pendant 290 jours.

La dissolution est sensiblement congruente en silicium et en bore. La vitesse d'altération, qui s'instaure au bout de 50 jours, est de deux ordres de grandeur plus faible que la vitesse d'altération initiale (en  $V_0$ ) mais également 100 fois plus importante que la vitesse d'altération résiduelle. Le régime d'altération est donc caractérisé par la chute de vitesse. Ces constatations sont confirmées par une expérimentation réalisée avec un rapport S/V comparable mais avec deux fissures modèles.

##### Description de la fissure dans HYTEC

Comme précisé précédemment, HYTEC est un code poreux, on ne peut donc pas définir de zone sèche à porosité nulle. La description doit s'arranger de cette limitation. Une fissure modèle peut être définie de deux manières différentes. La première consiste à décrire la fissure de manière « explicite », en définissant une zone de verre (en vert dans la Figure IV -

10) et une zone eau (en blanc dans la Figure IV - 10). La prise en compte de la symétrie au niveau de la fissure modèle permet de restreindre le système.

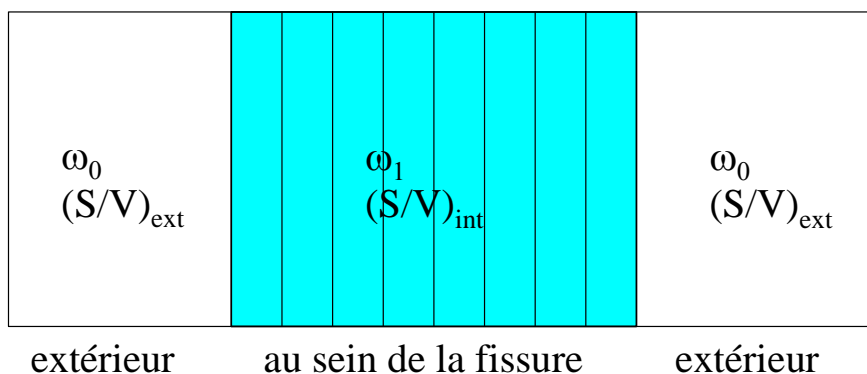


**Figure IV - 10 : description d'une fissure modèle de manière explicite.**

La zone verte relative au verre contient de l'eau. Une porosité arbitraire lui est attribuée (par exemple  $\omega_0 = 0,5$ ) et la densité du verre est corrigée de cette porosité pour prendre en compte qu'il occupe l'ensemble du volume (dans l'exemple la densité doit être multipliée par 2). La présence d'eau dans toutes les mailles implique que le verre se dissout sur l'ensemble de sa zone. La dissolution du verre dans la zone « sèche » (initialement toute la zone verte), est inhibée par l'intermédiaire d'un terme de Monod où l'élément considéré est un traceur présent initialement uniquement dans l'eau (extérieur au verre). La réactivité de surface entre la solution et le verre est permise grâce à un module adapté de R2D2, qui prend en compte comme coefficient de diffusion entre deux mailles, le coefficient de diffusion maximum et non pas la moyenne harmonique. Cette description permet de transcrire avec succès l'altération du verre dans les mailles les plus proches de la zone eau, sans impacter les autres.

Notons le cas où une vitesse convective est introduite par la loi de Darcy, il est possible de garder des zones « sèches », où le verre est très peu dissous. Il faut alors imposer une très grande différence de perméabilité entre le verre et la solution, d'au moins 4 ordres de grandeur.

Néanmoins cette description n'est intéressante que dans le cas où l'épaisseur d'altération est supérieure à la dimension de la maille dans la direction de l'ouverture. Dans le cas contraire tout se passe comme si l'on considérait une surface réactive et un volume constants dans une seule maille. Cette deuxième description correspond à la Figure IV – 11, dont les paramètres sont détaillés par la suite.



**Figure IV - 11 : description retenue pour une fissure modèle altérée en eau pure.  $\omega_0$  et  $\omega_1$  sont les porosités des différentes zones et  $(S/V)$  le rapport surface réactive sur volume.**

Compte tenu des épaisseurs d'altération attendues en eau pure (quelques microns), de la longueur d'une fissure de 24 mm, la première description semble peu raisonnable (les contraintes liées au facteur de forme des mailles imposant un nombre de mailles prohibitif). Elle sera très profitable pour la modélisation du couplage chimie transport dans une fissure modèle altérée en milieu basique, où les épaisseurs d'altération sont de plusieurs dizaines de microns. Dans la suite de ce document, nous ne présenterons que des résultats relatifs à la deuxième description.

### Modélisation d'expérimentation

Les données utilisées pour la modélisation de cette expérimentation sont récapitulées dans le Tableau IV - 12. La seule dimension de la fissure qui soit conservée est la longueur de 24 mm. Cette dernière est discrétisée en 24 mailles.

**Tableau IV - 12 : paramètres de modélisation de l'expérimentation sur une fissure modèle de 60  $\mu\text{m}$  d'ouverture altérée 290 jours dans 100 ml d'eau pure.**

	à l'extérieur	au sein de la fissure
Porosité	1	$6,9 \cdot 10^{-4}$
S/V ( $\text{cm}^{-1}$ )	0,14	333

La différence de porosité entre les deux milieux est introduite pour prendre en compte de la dilution des concentrations induites par l'altération au sein de la fissure lorsqu'elles sont transportées à l'extérieur de la fissure, soit la différence de volume constitué par la fissure et le volume extérieur.

$$\omega_1 = \frac{V_{\text{fissure}}}{V_{\text{extérieur}}} \cdot \frac{V_{\text{maille extérieur}}}{V_{\text{maille fissure}}} \cdot \omega_0$$

Avec

$\omega_1$  : porosité de la fissure dans HYTEC.

$\omega_0$  : porosité externe dans HYTEC.

$V_{\text{fissure}}$  : volume de la fissure dans l'expérimentation.

$V_{\text{extérieur}}$  : volume externe dans l'expérimentation (soit 100 ml).

$V_{\text{maille extérieur}}$  : volume total généré par l'ensemble des mailles correspondant à l'extérieur de la fissure.

$V_{\text{maille fissure}}$  : volume total généré par l'ensemble des mailles correspondant à l'intérieur de la fissure.

Les rapports S/V sont ainsi conformes aux données expérimentales. A l'extérieur de la fissure, ce rapport est défini par la surface totale réactive sur le volume externe. Alors qu'à l'intérieur de la fissure, ce rapport est déterminé par l'inverse de la demi-ouverture de la fissure. En effet, le rapport S/V d'une fissure d'ouverture  $a$  de longueur  $l$  et de largeur  $L$  s'exprime ainsi :

$$\frac{S}{V} = \frac{2 \cdot S_{\text{paroi pastille}}}{V_{\text{fissure}}} = \frac{2 \cdot l \cdot L}{l \cdot L \cdot a} = \frac{2}{a}$$

Avec

$S_{\text{paroi pastille}}$  : surface géométrique d'une pastille constituant une paroi de la fissure modèle



$V_{\text{fissure}}$  : volume de la fissure.

Ce rapport est invariant quelle que soit la discrétisation de la fissure.

#### Comparaison modélisation expérimentation

Un accord peu satisfaisant est constaté entre les données expérimentales et la modélisation (voir Figure IV – 12 à Figure IV - 14). L'altération simulée est beaucoup plus rapide au cours des premiers instants. La formation d'un gel pendant la chute de vitesse n'est pas décrite dans cette approche, ce qui est très vraisemblablement la cause du désaccord.

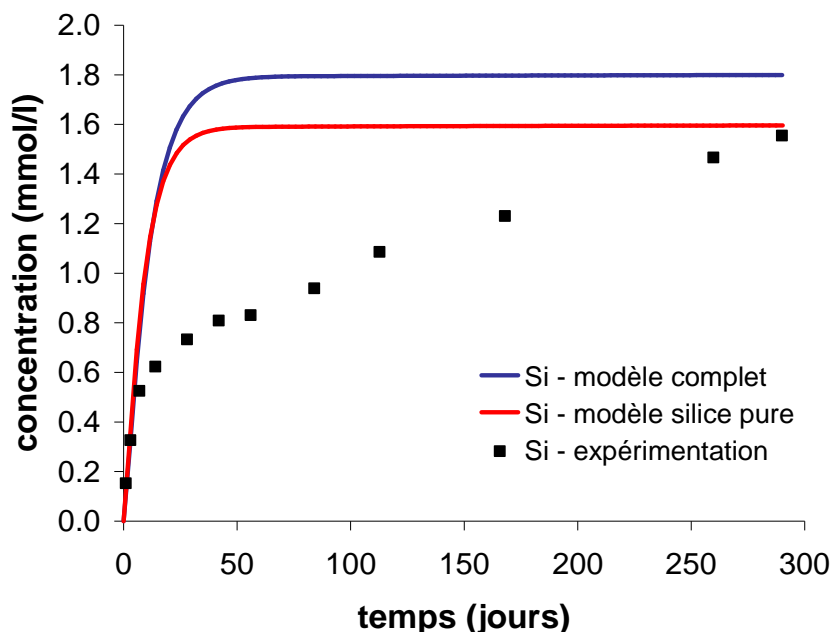


Figure IV - 12 : comparaison des concentrations en silicium issues de la modélisation et de l'expérimentation obtenues au cours de l'altération d'une fissure modèle en eau pure pendant 290 jours.

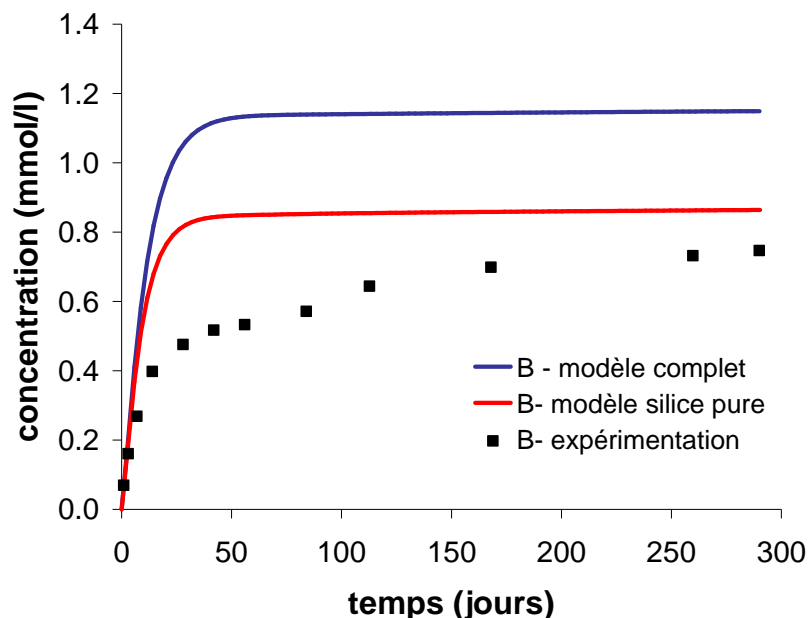
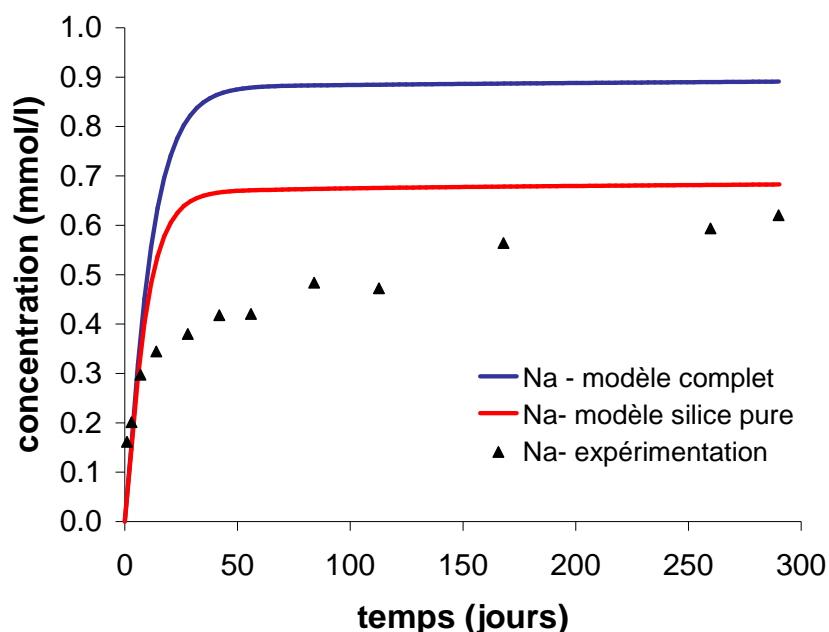
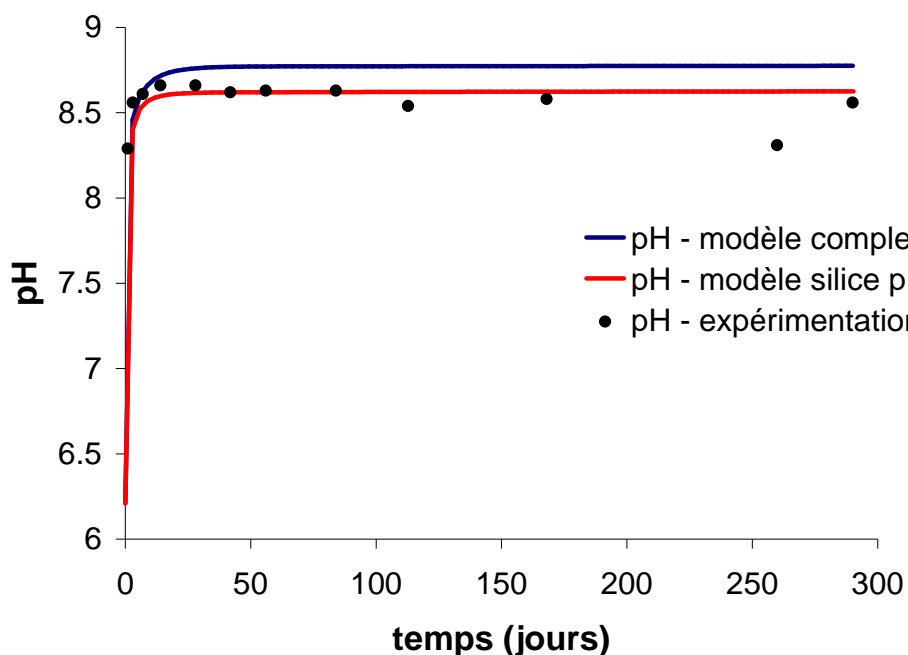


Figure IV - 13 : comparaison des concentrations en bore issues de la modélisation et de l'expérimentation obtenues au cours l'altération d'une fissure modèle en eau pure pendant 290 jours.



**Figure IV - 14 : comparaison des concentrations en sodium issues de la modélisation et de l'expérimentation obtenues au cours de l'altération d'une fissure modèle en eau pure pendant 290 jours.**

La différence entre les prévisions des deux modèles est le résultat de l'effet combiné du pH (Figure IV - 15), de la précipitation de phase secondaire (Figure IV - 16) et de la spéciation du silicium (Figure IV - 17). Dans les deux modèles, un ensemble différent de phases pouvant précipitées est considéré, ce qui conduit à des pH et des concentrations en sodium différents donc à une spéciation du silicium différente (notamment via l'équation  $\text{NaHSiO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{OH}^-$ ). Tous ces phénomènes induisent finalement une concentration en silicium totale différente pour les deux modèles.



**Figure IV - 15 : évolution du pH au cours du temps à l'extérieur de la fissure selon la modélisation et l'expérimentation.**

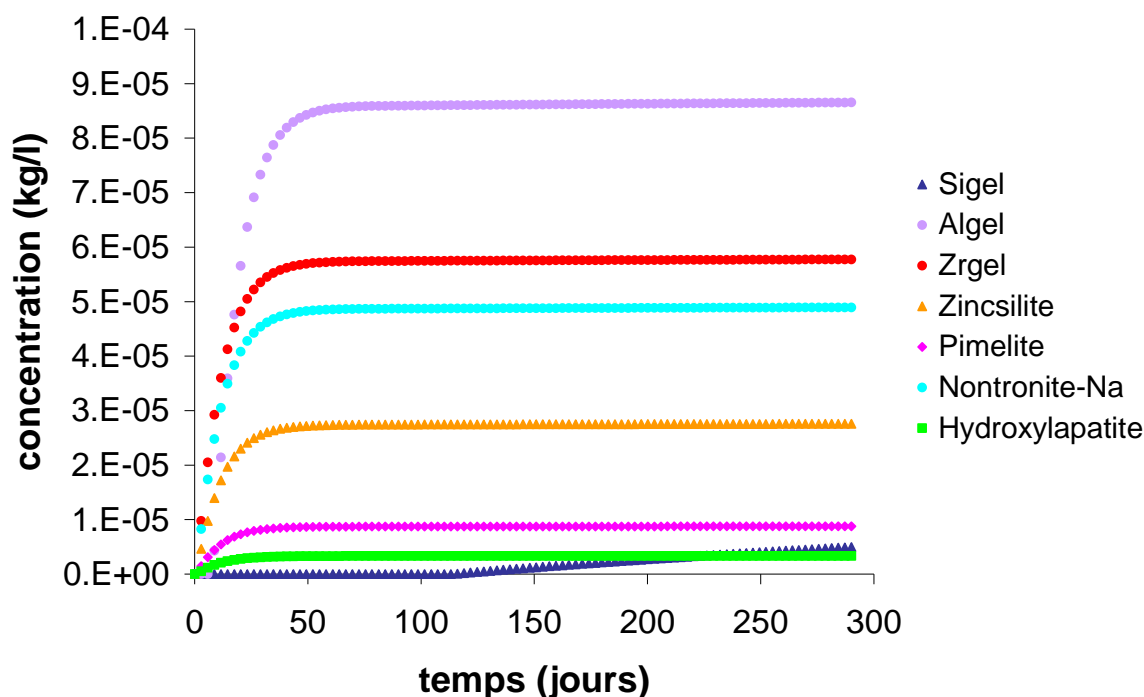


Figure IV - 16 : quantité de phases précipitant au cours du temps dans le modèle complet.

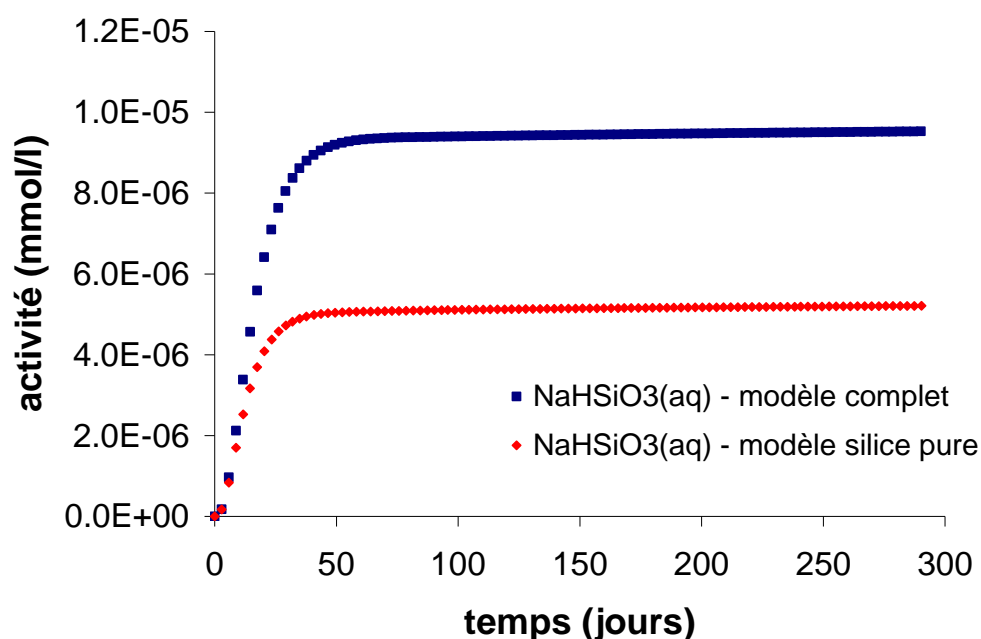


Figure IV - 17 : comparaison des activités en espèce  $\text{NaHSiO}_3(\text{aq})$  déterminées par les deux modèles à l'extérieur de la fissure.

La Figure IV -17 révèle également que la précipitation de Sigel, à l'extérieur de la fissure, a lieu au bout de 120 jours d'altération, alors que cette même phase apparaît dans le modèle de silice pure au bout de 67 jours. Par la suite, l'altération est pilotée par le terme diffusif.

La précipitation de phases secondaires est mise en évidence par l'écart en concentration, après l'atteinte de la saturation par rapport à la Chalcédoine, entre les deux modèles qui est différent pour le silicium (Figure IV – 12) et pour le bore (Figure IV – 13) ; cet écart est plus important pour le bore que pour le silicium.

Les résultats de modélisation permettent également de recalculer l'épaisseur de verre altéré, notée  $e$ , par le biais de la variation de la concentration en minéral, soit la quantité de verre altéré  $C_{\text{verre altéré}}$  dans chaque maille, selon l'expression suivante :

$$e = \frac{C_{\text{verre altéré}} \cdot M_{\text{verre}}}{S/V \cdot \rho} = \frac{C_{\text{verre altéré}} \cdot M_{\text{verre}}}{2/a \cdot \rho}$$

Avec

$M_{\text{verre}}$  : masse molaire du verre.

$S/V$  : rapport de la surface réactive sur le volume de la solution, qui se réduit à l'inverse de la demi ouverture  $2/a$ .

$\rho$  : masse volumique.

La Figure IV – 18 compare les épaisseurs de verre altéré au sein de la fissure déduites de la modélisation avec celles mesurées expérimentalement. On constate que les modèles n'arrivent pas à reproduire l'altération du verre aussi bien à l'extérieur que à l'intérieur. Cette simulation illustre clairement la limitation des modèles utilisés pour décrire l'altération dans une fissure.

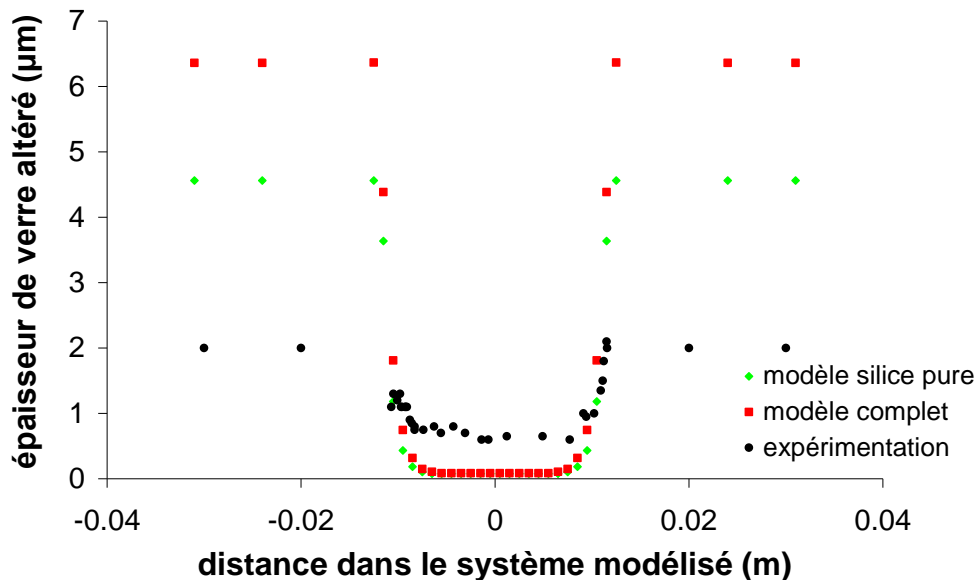


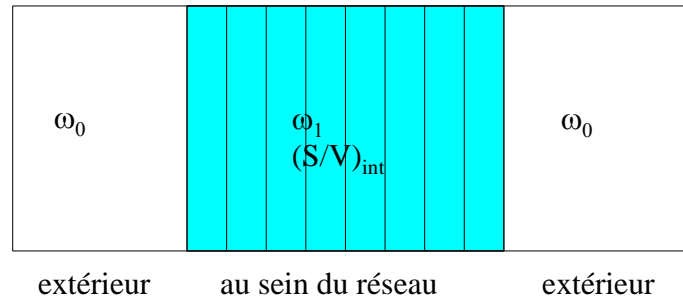
Figure IV - 18 : profil d'épaisseur de verre altéré au sein d'une fissure déduites de la modélisation comparée avec des mesures expérimentales de la pellicule d'altération.

#### 2.3.3.2. Fissure modèles faces externes protégées altérées à pH 9

L'expérimentation sur laquelle nous allons nous focaliser est relative à l'altération d'une fissure modèle d'ouverture 60 µm dont les faces externes sont protégées par du silicone dans 130 ml de solution à pH 9 ( $3,6 \cdot 10^{-4}$  mol/l de NaOH initialement) pendant 283 jours. Dans la mesure où les surfaces externes sont protégées, l'impact d'une cinétique d'altération ne rendant pas compte des évolutions à faible  $S/V$  devrait être minimisé, car restreint aux mailles les plus externes.

##### Description du maillage

La même description de fissure modèle est choisie pour cette expérimentation. Elle est représentée schématiquement en Figure IV - 19.



**Figure IV - 19: description retenue pour une fissure modèle dont les faces externes sont protégées.  $\omega_0$  et  $\omega_1$  sont les porosités des différentes zones et  $(S/V)_{int}$  le rapport surface réactive sur volume.**

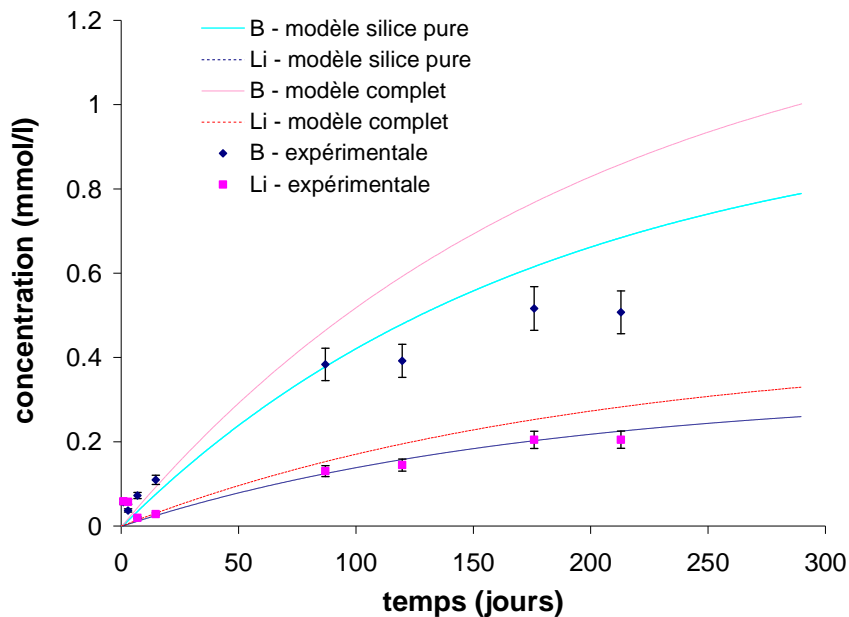
Les données de simulation introduites sont conformes à l'expérimentation et rappelées dans le Tableau IV - 13. De même que précédemment, la longueur de la fissure est conservée à 24 mm et discrétisée en 24 mailles.

**Tableau IV - 13 : paramètres de modélisation de l'expérimentation sur une fissure modèle de 60  $\mu\text{m}$  d'ouverture dont les faces externes sont protégées et qui est altérée 283 jours dans une solution à pH 9.**

	à l'extérieur	au sein de la fissure
Porosité	1	$5,32 \cdot 10^{-4}$
S/V ( $\text{cm}^{-1}$ )	0	333

#### Comparaison entre expérimentation et modélisation

La comparaison entre les concentrations en solution issues de l'expérimentation et de la modélisation semble correcte dans ce cas pour les deux modèles envisagés (Figure IV - 20), mais le profil d'épaisseur de verre altéré infirme cette conclusion, puisque les épaisseurs mesurées dans de telles conditions d'altération sont de l'ordre de quelques microns (Figure IV - 21). Il apparaît que l'altération des mailles les plus externes impose l'évolution des concentrations en solution.



**Figure IV - 20 : évolution de la concentration en bore et en lithium dans la solution homogène issues de l'expérimentation et de la modélisation.**

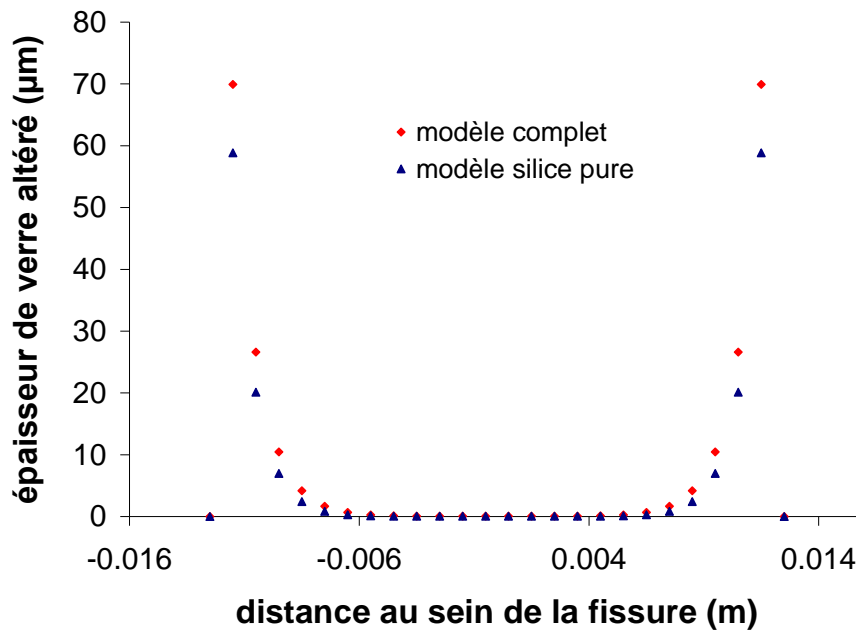


Figure IV - 21 : profil d'épaisseur de verre altéré au sein d'une fissure dont les faces externes sont protégées.

Ces résultats montrent clairement que, dans le cas d'une fissure modèle, la comparaison seule de l'évolution des concentrations en solution à l'extérieur de la fissure ne suffit pas à valider le modèle couplant chimie et transport. Cette analyse doit être associée à l'étude des profils d'épaisseur de verre altéré, seule autre donnée expérimentale.

Tout de même, cette modélisation conduit bien un profil de concentration en bore (Figure IV – 22) et en verre altéré (Figure IV – 21) symétrique. Notons l'aplanissement des profils de concentration en bore au cours du temps, traduisant un état transitoire. L'état stationnaire signifie l'atteinte de la saturation en silicium par rapport à la phase gel.

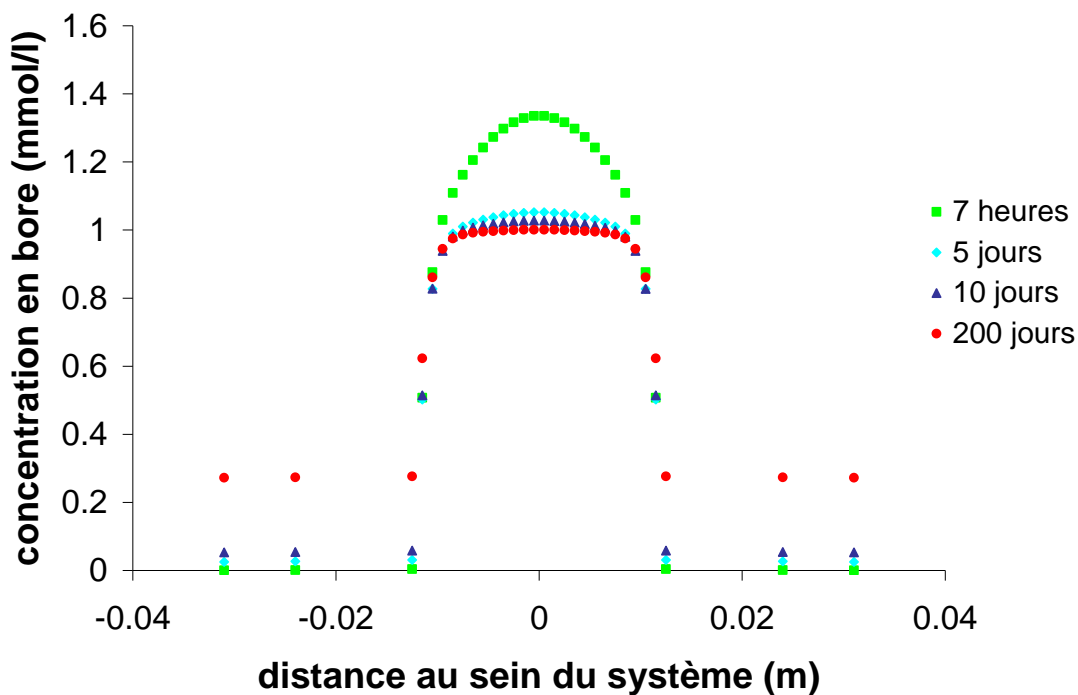


Figure IV - 22 : profil de concentration en bore déduite de la modélisation, sans précipitation de phases cristallisées à plusieurs échéances.

L'introduction d'une vitesse convective constante dans le système est facilement réalisée dans le code HYTEC grâce à une fonction « recycle boucle » qui crée un système fermé sans perte de matière (voir Figure IV – 23, pour le principe).

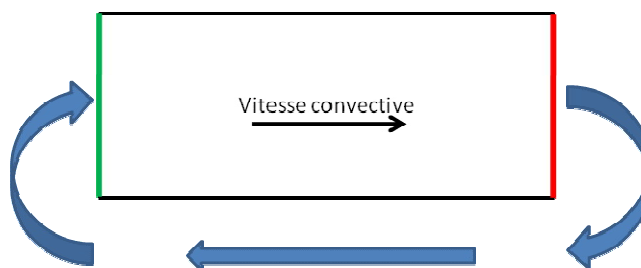


Figure IV - 23: principe de la boucle de recyclage dans HYTEC.

L'utilisation de ce formalisme dans le cas du modèle où seule une phase purement siliceuse précipite induit bien un profil d'épaisseur de verre altéré dissymétrique pour une vitesse convective imposée de  $10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$ , confirmant les potentialités de cette approche (voir Figure IV – 24). Bien entendu, pour pouvoir rapprocher ces résultats des données expérimentales obtenus dans les expériences de thermoconvection (voir Partie III paragraphe 1), il faudrait améliorer la description chimique de l'altération.

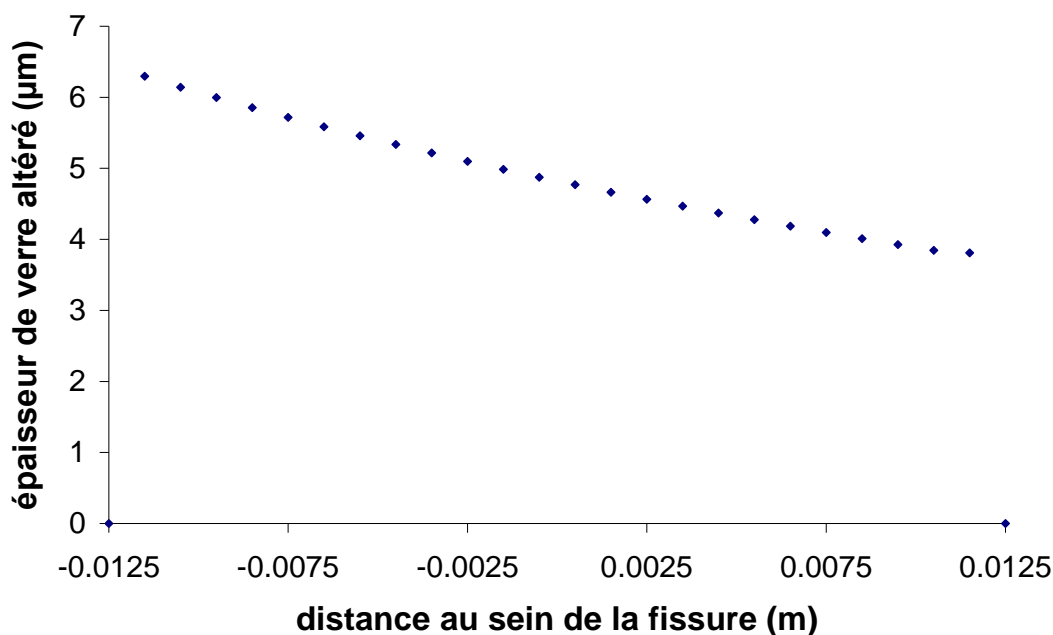
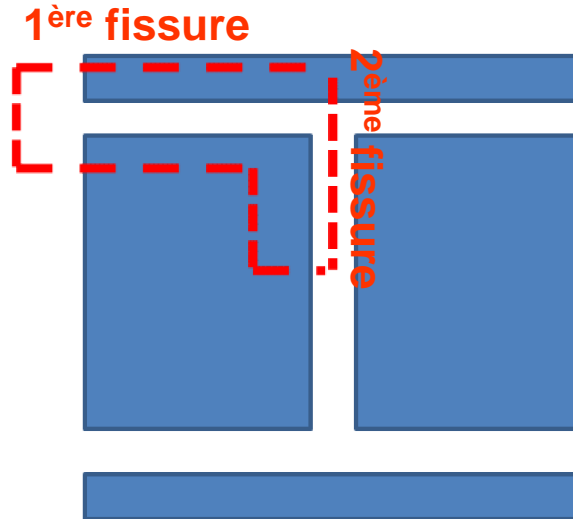


Figure IV - 24 : profil d'épaisseur de verre altéré au sein d'une fissure modèle dans laquelle une vitesse convective est imposée.

#### 2.3.4. Modélisation d'un réseau de fissures modèles simple

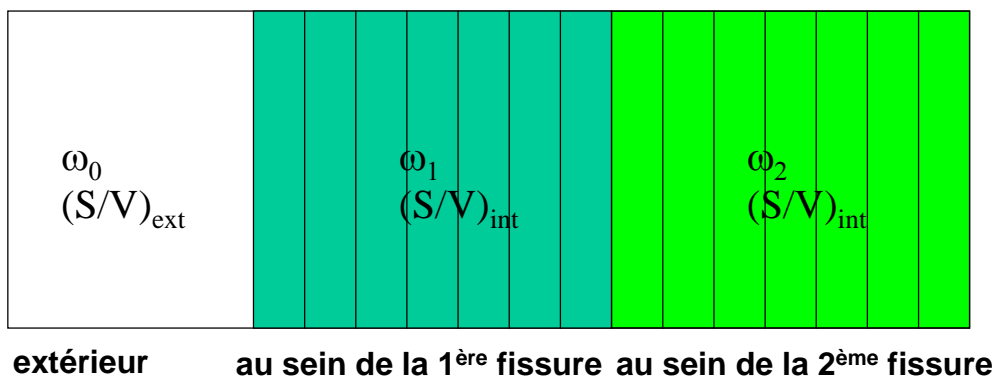
Cette approche a été poursuivie en s'intéressant à un réseau de fissures simples, bien qu'il soit clair que la cinétique d'altération prise en compte n'est pas valide à de faibles rapports surface sur volume. Seul le modèle comprenant la précipitation d'une phase pure au silicium est étudié, le but étant de comparer deux descriptions d'un réseau de fissure modèle :

- Une description explicite de ce réseau, en prenant en compte la double symétrie du réseau de fissure (voir Figure IV – 25, la zone décrite est entourée par des pointillés rouges). Elle est identifiée par la suite comme étant la description 1.
- Une description de type milieu poreux, en assimilant le réseau à un milieu poreux. Elle est identifiée par la suite comme la description 2.



**Figure IV - 25 : réseau simple de fissure de 60  $\mu\text{m}$  d'ouverture et zone décrite en modélisation délimité par les pointillés rouges.**

La description 1, représentée schématiquement en Figure IV – 25, est reproduite simplement en formalisme HYTEC par le maillage présenté en Figure IV - 26.



**Figure IV - 26 : représentation schématique de la description 1 d'un réseau simple de fissure modèle dans HYTEC.  $\omega_0$ ,  $\omega_1$  et  $\omega_2$  sont les porosités des différentes zones et (S/V) le rapport surface réactive sur olume.**

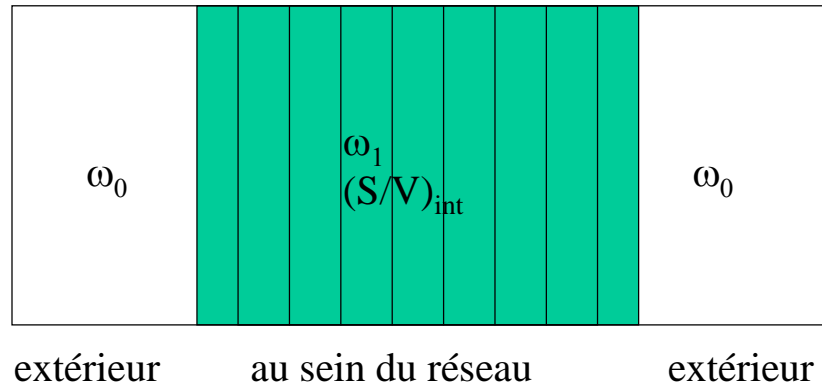
Les données introduites dans la modélisation relatives à cette description sont référencées dans le Tableau IV – 14. Les dimensions strictement conservées par rapport à l'expérimentation sont les longueurs des demi-fissures. Chaque demi-fissure, ou zone verte dans la Figure IV - 26, a une longueur de 12 mm divisée en 12 sous-unités, ou mailles. Les autres dimensions sont déterminées en prenant en compte les mêmes considérations que celles décrites au paragraphe § 2.3.3.1. La porosité associée à la deuxième fissure, ou la zone la plus à droite sur la Figure IV – 26, est deux fois moins importante que celle de la première fissure, ou la zone centrale sur la Figure IV – 26, alors que le rapport S/V est identique. Ceci est dû à la symétrie verticale considérée dans la Figure IV – 25, i.e. la fissure verticale est divisée en quatre.



**Tableau IV - 14 : paramètres de modélisation de la description 1 d'un réseau simple de fissure.**

	à l'extérieur	au sein de la 1 <sup>ère</sup> fissure	au sein de la 2 <sup>ème</sup> fissure
Porosité	1	$1,84 \cdot 10^{-4}$	$0,92 \cdot 10^{-4}$
S/V (cm <sup>-1</sup> )	0	333	333

La description 2, quant à elle, est très proche de celle présentée précédemment pour les fissures modèles (voir Figure IV – 27).



**Figure IV - 27 : représentation schématique de la description 2 d'un réseau simple de fissure.  $\omega_0$  et  $\omega_1$  sont les porosités des différentes zones et (S/V) le rapport surface réactive sur volume.**

Les données introduites dans la modélisation et relatives à la description 2 sont répertoriées dans le Tableau IV – 15. La seule dimension conservée dans ce cas là est la longueur de ce réseau simple de fissure, soit la longueur d'une fissure horizontale, c'est-à-dire 24 mm. Elle est discrétisée par 24 mailles.

**Tableau IV - 15 : paramètres de modélisation de la description 2 d'un réseau simple de fissure.**

	à l'extérieur	au sein de la fissure
Porosité	1	$2,76 \cdot 10^{-4}$
S/V (cm <sup>-1</sup> )	0	333

#### Comparaison des deux descriptions

La comparaison des concentrations en bore à l'extérieur du réseau simple de fissures présente la différence entre les deux descriptions. La prise en compte dans la description 1 de la géométrie du système conduit à des évolutions en concentrations légèrement plus rapides (voir Figure IV – 28).

Une description de type milieu poreux pour ce type de réseau de fissures n'est pas suffisante. Ces résultats rejoignent de nombreuses études aboutissant à cette même conclusion (voir Partie III paragraphe § 2.1).

Par ailleurs, la description 1 nous permet de suivre au cours du temps l'évolution de la concentration en éléments, par exemple en bore, au sein des fissures (voir Figure IV – 29). La concentration en bore souligne l'évacuation ralentie dans la deuxième fissure. Elle tend à s'homogénéiser au cours du temps du fait de l'association du transport avec une cinétique d'altération caractéristique de forts progrès de réaction. Cette dernière ne dépend que du terme de diffusion et est donc identique en tous points du système. Dans cette description la différence d'altération au sein du système est donc liée au régime transitoire initial.

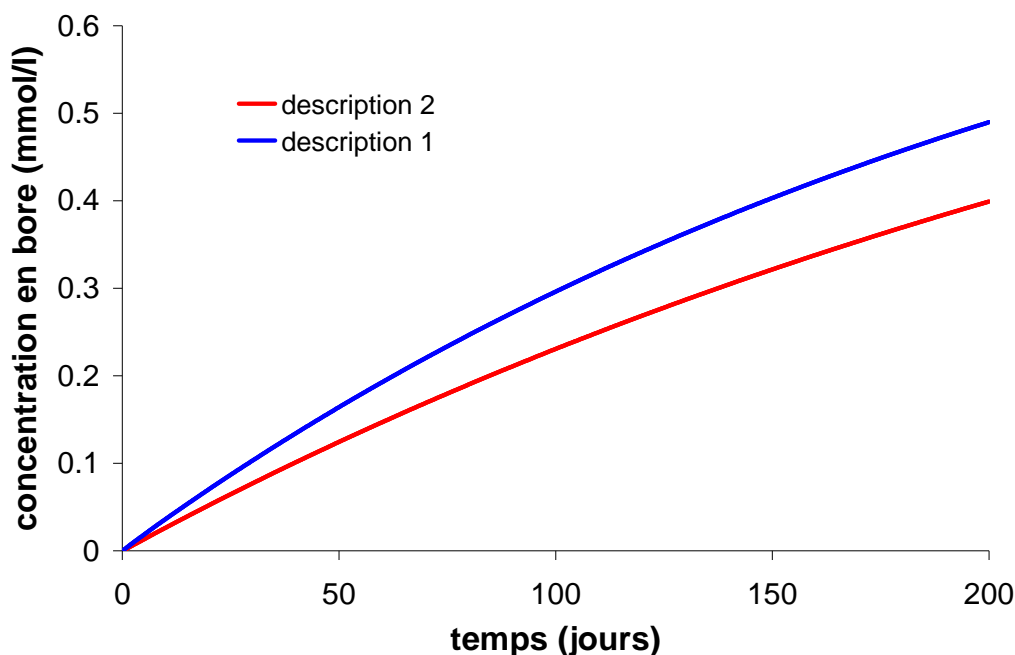


Figure IV - 28: évolution des concentrations en bore au cours du temps à l'extérieur du réseau simple de fissures.

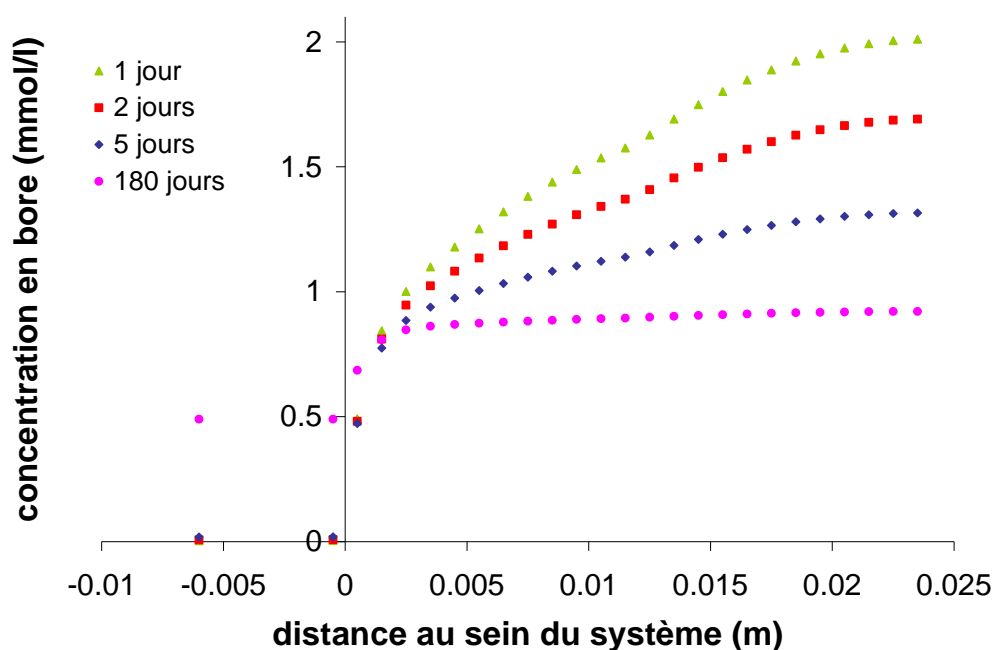


Figure IV - 29 : évolution des concentrations en bore dans la description 1 du réseau de fissures. Les distances positives correspondent à l'intérieur du réseau simple de fissures.

La modélisation d'une fissure via un code couplé chimie transport, i.e. HYTEC, montre les potentialités d'un tel outil pour décrire et comprendre les couplages chimie transport dans une fissure.

Néanmoins, la chute de vitesse est encore actuellement mal prise en compte pour de faibles rapports S/V. Ceci est primordial pour la description des expériences faites ici, qui recouvre l'ensemble des régimes de vitesse d'altération.



# Conclusion

Les difficultés d'interprétation des résultats obtenus lors de l'altération d'un colis de verre de type R7T7 en statique justifient l'étude des couplages chimie transport à des échelles plus petites, comme celles de la fissure. Une description à cette échelle est d'autant plus nécessaire que le réseau de fissures est important et caractérisé par une large gamme d'ouvertures de fissures.

L'analyse de l'altération au sein de fissures modèles simples dans diverses conditions d'altération met en évidence un couplage fort entre la chimie et le transport, caractérisé par une différence dans l'épaisseur de la pellicule d'altération à l'intérieur des fissures. Compte tenu des difficultés relatives à l'estimation de faibles épaisseurs (de quelques microns), l'altération est exacerbée en utilisant une solution basique dont le pH est supérieur à 10. Dans ces conditions, l'altération a lieu à vitesse élevée du fait de la précipitation de phases zéolithiques. L'étude paramétrique conduite en milieu basique a permis d'établir que :

- l'augmentation de l'ouverture de la fissure s'accompagne d'une homogénéisation des conditions locales à l'origine de l'aplanissement des profils d'épaisseur de la pellicule d'altération,
- un transport convectif des éléments est induit par un gradient de concentration entre l'intérieur et l'extérieur d'une fissure verticale associé à la gravité.

Les expériences réalisées en milieu basique révèlent également que la configuration de la fissure (horizontale ou verticale) impose la forme du profil d'épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure modèle (respectivement symétrique ou dissymétrique) qui est caractéristique d'un mécanisme de transport (respectivement diffusif ou convectif). Rappelons que le transport convectif est lié à la gravité.

Une autre série d'essais, impliquant le renouvellement permanent de la solution lixivante à  $\text{pH} < 9$ , confirme l'influence marquée du transport advectif sur l'altération. Par ailleurs, les expérimentations réalisées en statique, dans les mêmes gammes de pH, n'engendrent pas de transport convectif associé à la gravité suffisamment important pour impacter la cinétique d'altération au sein d'une fissure modèle verticale.

L'étude de fissures modèles soumises à un transport convectif induit par un gradient thermique, à l'origine d'un gradient de densité au sein de la fissure, a été réalisée par la mise en oeuvre d'un appareillage spécifique de lixiviation. Ce dispositif novateur a été développé spécialement pour cette application. Les travaux concluent à un effet important de la convection, dont la vitesse est comprise entre  $5 \cdot 10^{-6}$  et  $10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ , sur l'altération dans une fissure.

Ces études ont logiquement débouché sur une complexification de la géométrie du système, c'est-à-dire sur un réseau constitué de trois fissures s'intersectant. L'altération de ce réseau simple de fissures en milieu basique indique qu'une vitesse convective ne se développe pas dans une fissure verticale au sein du réseau où les conditions chimiques locales sont homogènes. Cette même étude en milieu initialement neutre illustre le couplage chimie transport au sein du réseau, dans lequel l'altération est inhomogène.

L'ensemble des travaux effectués a abouti à la mise en place d'une expérimentation unique d'altération d'un réseau de fissures connu dans des conditions maîtrisées (température, pH). Cette expérimentation intégrale fournit d'ores et déjà des informations sur l'évolution des concentrations en solution, représentative du couplage global entre l'altération et le transport

dans le réseau. Ces données expérimentales renseignent sur le régime d'altération moyen (*aspect macroscopique*). Une fois arrivée à échéance, l'analyse post-mortem du réseau de fissures permettra de déterminer les épaisseurs de verre altéré (*aspect microscopique*). Cette expérience contribuera significativement à la validation du modèle d'altération dans un milieu fissuré.

Pour finir, un travail de modélisation a été mené pour compléter l'interprétation des expérimentations.

D'une part, des modèles d'estimation de la vitesse convective induite au sein d'une fissure verticale, en considérant des hypothèses simples quant à l'altération, ont été développés. Ils l'évaluent à  $3 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$  pour une ouverture de  $40 \text{ }\mu\text{m}$ . Le modèle basé sur une cinétique chimique d'ordre 0 indique que cette vitesse diminue avec l'augmentation de l'ouverture. Par ailleurs, l'estimation faite pour une fissure modèle verticale de  $60 \text{ }\mu\text{m}$  d'ouverture altérée en statique et en eau initialement pure indique une vitesse convective d'un ordre de grandeur inférieure à celle déduite en milieu basique. Cette vitesse pourrait ainsi être trop faible pour impacter sensiblement le couplage chimie transport, comme le sous-entend le nombre de Péclet associé ( $2 \cdot 10^{-2}$ ).

D'autre part, l'altération du verre au sein d'une fissure a été étudiée par le biais d'un code géochimique. Elle est décrite par un modèle simple, associant un terme d'affinité chimique par rapport à une phase siliceuse pure (Chalcédoine) à un terme de diffusion. Ce modèle s'annonçait opportun compte tenu de sa capacité à reproduire de manière satisfaisante l'altération dans une large gamme de rapports S/V (surface réactive sur volume de solution) supérieurs à  $80 \text{ cm}^{-1}$ . Il s'est révélé inadapté à cette étude où l'altération est gouvernée par la chute de vitesse. Cette difficulté ne permet pas de décrire précisément l'altération du verre au sein de la fissure. Néanmoins, le code présente de très bonnes aptitudes pour la description du couplage chimie transport dans une fissure et dans un réseau simple de fissures. Cette dernière nécessite la mise en place de quelques astuces pour détourner les problèmes liés à l'approche par milieu poreux continu équivalent utilisé par le code.

De nombreuses perspectives s'ouvrent après ce travail. L'étude du couplage chimie transport dans une fissure modèle de verre R7T7 s'est avérée souvent délicate notamment du fait de la chimie complexe de l'altération. Cette difficulté pourrait être contournée en choisissant d'étudier ce même couplage avec des verres simplifiés, où la chimie mise en jeu lors de l'altération est plus simple. Cela permettrait une meilleure déconvolution des processus chimiques de ceux liés au transport. Cette approche permettrait notamment de valider la démarche choisie pour la modélisation de l'altération au sein d'une fissure par un code géochimique.

Par ailleurs, la recherche ou le développement de nouvelles techniques pour l'étude des faibles épaisseurs de la pellicule d'altération (formée en milieu initialement neutre : de l'ordre de quelques centaines de nanomètres à quelques microns) est nécessaire. L'analyse des irisations, observées notamment dans les expériences à pH tamponné ou dans celles de thermoconvection, par le biais d'une source monochromatique semble prometteuse (voir Annexe D). L'ellipsométrie et la nanoindentation semblent également être des techniques intéressantes, en cours d'évaluation.

De plus, toutes les potentialités de l'appareillage de thermoconvection restent à exploiter. On pourrait envisager d'autres géométries, incorporant un plus grand nombre de fissures modèles, ou alors des verres différents, tels que des verres simplifiés ou des verres naturels archéologiques.

En ce qui concerne la modélisation, une meilleure description de la chute de vitesse constitue un véritable point clé. La prise en compte de la formation d'un gel lors de cette étape semble cruciale. La description simplifiée d'un gel à base de phases simples et indépendantes, se formant à l'atteinte de la saturation en silicium, doit être améliorée. L'introduction d'une cinétique réactionnelle satisfaisante sera ensuite couplée à la modélisation du transport diffusif et convectif. L'ensemble des géométries testées que nous avons conçu et réalisé au cours de ce travail doit permettre une validation complète de la démarche.



# Bibliographie

- Aagaard P., Helgeson H.C. (1982). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical Considerations. *American Journal of Science*, 282, 237-285.
- Adler P. M., Thovert J.F. (1999). *Fracture and fracture network*, Springer, 489 pp.
- Advocat T. (1991a). Hydrolysis of R7T7 nuclear waste glass in dilute media: mechanisms and rate as a function of pH. In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIV* (ed. T. A. Abrajano, Jr. and L. H. Johnson). Material Research Society, 212, 57-64.
- Advocat T. (1991b). Aqueous corrosion of French R7T7 nuclear waste glass: selective then congruent dissolution by pH increase. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris*, t. 313, Série II, 407-412.
- Advocat T. (1991c). Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire. Approche expérimentale. Essai de modélisation thermodynamique et cinétique. Thèse de l'Université de Louis Pasteur de Strasbourg, 230 pp.
- Advocat, T., Jollivet, P., Crovisier, J.L., del Nero, M. (2001). Long-term alteration mechanisms in water for SON68 radioactive borosilicate glass. *Journal of Nuclear Materials*, 298, 55-62.
- Andra (2005) : Synthèse Argile : Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse.  
Publication Andra. [http://www.andra.fr/publication/produit/D05A\\_266.pdf](http://www.andra.fr/publication/produit/D05A_266.pdf)
- Angeli F., Gaillard M., Jollivet P., Charpentier T. (2006). Influence of glass composition and alteration solution on leached silicate glass structure: A solid state NMR investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 2577-2590.
- Arab M., Cailleteau C., Angeli F., Devreux F., Girard L., Spalla O. (2008). Aqueous alteration of five-oxide silicate glasses : experiemental approach and Monte Carlo modelling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2-9), 155-161.
- Aris R. (1956). On the dispersion of solute matter in solvent flowing slowly through a tube, *Proceedings of Royal Society*, 65-88.
- Armbruster T., Gunter M. E. (2001). Crystal structures of natural zeolites. In *Natural zeolites: occurrence, properties, applications* (ed. D.L. Bish, D. W. Ming). *Reviews in Mineralogy & geochemistry*, 45, 1-67.
- Auradou H., Drazer G., Hulin J.P. and Koplik J. (2005). Permeability anisotropy induced by shear displacement of rough fracture walls. *Water resources Research*, 41.
- Auradou H., Drazer G., Boschan A., Hulin J.P. and Koplik J. (2006). Flow channelling in a single fracture induced by shear displacement. *Geothermics*, 35, 576-588.
- Batchelor G. K. (1954). Heat transfer by free convection across a closed cavity between vertical boundaries at different temperatures. *Quartely of applied mathematics*, 12 (3), 209-233.



- Békri S., Thovert J.-F., Adler P. M. (1995). Dissolution of porous media. *Chemical Engineering Science*, 50 (17), 2765-2791.
- Békri S., Thovert J.-F., Adler P. M. (1997). Dissolution and deposition in fractures. *Engineering Geology*, 48, 283-308.
- Berkowitz B., Adler P. M. (1998). Stereological analysis of fracture network structure in geological formations. *Journal of Geophysical Research*, 103 (B7), 15339-15360.
- Berkowitz B. (2002). Characterizing flow and transport in fractured geological media: A review. *Advances in Water Resources*, 25, 861-884.
- Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N. (1960). *Transport phenomena*. John Wiley, New York, 780 pp.
- Boehrer B. (1997). Convection in a long cavity with differentially heated end walls. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 40 (17), 4105-4114.
- Boksay Z., Bouquet G. and Dobos S. (1967). Diffusion processes in surface layer of glass. *Physics and Chemistry of Glasses*, 8 (4), 140-143.
- Bodin J., Delay F., de Marsily G. (2003a). Solute transport in a single fracture with negligible matrix permeability: 1. fundamental mechanisms. *Hydrogeology Journal*, 11, 418-433.
- Bodin J., Delay F., de Marsily G. (2003b). Solute transport in a single fracture with negligible matrix permeability: 2. mathematical formalism. *Hydrogeology Journal*, 11, 434-454.
- Bonnet E., Bour O., Odling N. E., Davy P., Main I., Cowie P., Berkowitz B. (2001). Scaling of fracture systems in geological media. *Reviews of geophysics*, 39 (3), 347-383.
- Bour O., Davy P. (1997). Connectivity of random fault networks following a power law fault distribution. *Water resources Research*, 33, 1567-1583.
- Bourcier W. L., Peiffer D. W., Knauss K. G., McKeegan K. D. and Smith D. K. (1990). A kinetic model for borosilicate glass dissolution based on the dissolution affinity of a surface alteration layer. *Material Research. Society Symposium. Proceeding*, 176, 209-216.
- Brackx E. (2007). Analyse par microsonde électronique de verre altéré en pH basique. Note technique CEA, DTEC/SGCS/2007/06.
- Broll N. (1996). Caractérisation des solides cristallisés par diffraction X. *Techniques de l'ingénieur*, dossier P1080.
- Brown S.R. (1987). Fluid Flow Through rock joints : the effect of surface roughness. *Journal of Geophysical research*, 92 (B2), 1337-1347.
- Brown S., Caprihan A., Hardy R. (1998). Experimental observation of fluid flow channels in a single fracture. *Journal of geophysical research*, 103 (B3), 5125-5132.
- Cacas M. C., Ledoux E., de Marsily G., Tillie B., Barbreau A., Durand E., Feuga B., Peaudecerf P. (1990a). Modelling fracture flow with a stochastic discrete fracture network: calibration and validation 1. The flow model. *Water Resources Research*. 26 (3), 479-489.
- Cacas M. C., Ledoux E., de Marsily G., Tillie B., Barbreau A., Calmels P., Gaillard B., Margritta R. (1990b). Modelling fracture flow with a stochastic discrete fracture network: calibration and validation 2. The transport model. *Water Resources Research*. 26 (3), 491-500.

- Cailleteau C., Angeli F., Gin S. (à paraître). The role of zirconium in the glass aqueous alteration. The European Journal of glass, submitted.
- Calas, G., Cormier, L., Galois, L., Jollivet, P. (2002). Structure property relationships in multicomponent oxide glasses. *Comptes Rendus de Chimie*, 5, 831-843.
- Caurel J. (1988). Altération hydrothermale du verre R7T7: Cinétiques de dissolution du verre à 150 °C et à 250 °C, rôle des phases néoformées. Thèse de l'Université de Poitiers.
- Cavaillès J. (2003). Etude de l'altération des verres de confinement des déchets nucléaires : modélisation de l'effet des fissures. Rapport de stage CEA.
- Chave T. (2008). Etudes des mécanismes d'altération par l'eau du verre R7T7 en milieu confiné. Compréhension et modélisation de la cinétique résiduelle. Thèse de l'Université de Montpellier II, 254 pp.
- Chelidze T. L. (1982). Percolation and fracture. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 28, 93-101.
- Cormack D. E., Leal L. G., Imberger J. (1974). Natural convection in a shallow cavity with differentially heated end walls. Part 1. Asymptotic theory. *Journal of Fluid Mechanics*, 65 (2), 209-229.
- Cundy C. S., Cox P. A. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82, 1-78.
- Daux V., Crovisier J.L. Hemond, C., Petit J.C. (1994) Geochemical evolution of basaltic rocks subjected to weathering : Fate of the major elements, rare earth elements and thorium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (22), 4941-4954.
- de Combarieu (2007). Altération du verre de confinement de déchets type R7T7 en condition de stockage géologique. Thèse de l'Université d'Orsay.
- de Marsily G. (1981). *Hydrogéologie Quantitative*. Masson, Paris, 215 pp.
- Deruelle, O., Spalla, O., Barboux, P., Lambard, J. (2000). Growth and ripening of porous layers in water altered glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 261, 237-25.
- Detwiler R. L., Rajaram H., Glass R. J. (2000). Solute transport in variable-aperture fractures: An investigation of the relative importance of Taylor dispersion and macrodispersion. *Water Resources Research*, 36 (7), 1611-1625.
- Detwiler R. L., Glass R., Bourcier W. L. (2003). Experimental observations of fracture dissolution: The role of Peclet number on evolving aperture variability. *Geophysical Research Letters*, 30 (12), 1648.
- de Windt L., Leclercq S., Van der Lee J. (2006). Assessing the durability of nuclear glass with respect to silica controlling processes in clayey underground disposal. In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIX* (edited by P. Van Isheghem). Material. Research Society Symposium Proceeding, 932, 313-320.
- Dibble W.E. Jr. Tiller W.A. (1981). Kinetic model of zeolite paragenesis in tuffaceous sediments. *Clays and Clay Minerals*, 29 (5), 323-330.
- Dijk P., Berkowitz B. (1998). Precipitation and dissolution of reactive solutes in fractures. *Water Resources Research*, 34 (3), 457-470.

- Dijk P., Berkowitz B., Bendel P. (1999). Investigation of flow in water-saturated rock fractures using nuclear magnetic resonance imaging (NMRI). *Water Resources Research*, 35 (2), 347-360.
- Dijk P., Berkowitz B., Yechieli Y. (2002). Measurement and analysis of dissolution patterns in rock fractures. *Water Resources Research*, 38 (2), 1013-1025.
- Doremus R.H. (1964). Exchange and diffusion of ions in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 19, 2212-2218.
- Doremus R.H. (1975). Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 19, 137-144.
- Durham W. B., Bonner B. P. (1994). Self-propping and fluid flow in slightly offset joints at high effective pressures. *Journal of Geophysical Research*, 90 (B5), 9391-9399.
- Durham W. B., Bourcier W. L., Burton E. A. (2001). Direct observation of reactive flow in a single fracture. *Water resources Research*, 37 (1), 1-12.
- Eyring H. (1935). The activated complex in chemical reactions. *Journal of chemical physics*, 3, 107-115.
- Ewing R.C. (1979). Natural Glasses: analogues for radioactive waste forms. In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management I* (ed. G. J. Mc Carty ). Material Research Society, 1, 57-68.
- Fedorov A. (2004). Etudes numériques de transport de solutés dans les milieux fracturés. Thèse de l'Institut de physique du globe de Paris, 232 pp.
- Flesselles J.M., Pigeonneau F. (2004). Kinematic regimes of convection at high Prandtl number in a shallow cavity. *Compte Rendu de Mécanique*, 332, 783-788.
- Frugier P., Mestre J.P., Petit S., Chouchan J.L., Lartigue J.E. (2003). La cinétique résiduelle d'altération du verre R7T7 de référence. Note technique CEA, NT/DIEC/SESC/2003-77.
- Frugier P., Gin S., Lartigue J.L., Deloule E. (2006). SON68 glass dissolution kinetics at high reaction Progress : Mechanisms accounting for the residual alteration rate. *MRS2005 Mat.*, Ghent (Belgique). 12-9-2005, 305-312.
- Geneste, G., Bouyer, F., Gin, S. (2006). Hydrogen-sodium interdiffusion in borosilicate glasses investigated from first principles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 3147-3152.
- Geneste G., Bouyer F. (2005). Mécanismes atomiques associés à la diffusion dans les verres (Si, Al, Ca) et (Si, B, Na). Note technique CEA, DTCD/SECM/2005/19.
- Ge S. (1997). A governing equation for fluid flow in rough fractures. *Water Resources Research*, 33 (1), 53-61.
- Gin S. (2001a). Protective effect of alteration gel: a key mechanism in the long-term behaviour of nuclear waste glass. *Material Research Society Symposium. Proceeding*, 663, 207-215.
- Gin S., Ribet, I., and Couillard, M. (2001b). Role and properties of the gel formed during nuclear glass alteration: importance of gel formation conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 298 (1-2), 1-10.

- Gin S., Mestre J.P. (2001c). SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 et pH 11.5. *Journal of Nuclear Materials*, 295, 83-96.
- Gin S., Ribet I., Frugier P., Chave T., Angeli F., Lartigue J.E., de Combarieu G., and Godon N. (2005). Assessment of nuclear glass behavior in a geological disposal conditions: Current state of knowledge and recent advances. in: ENC 2005 proceeding. Versailles.
- Godon N., Chouchan J.L. (1999). Mesure en mode Soxhlet du taux de fracturation d'un bloc de verre R7T7 Echelle 1 maintenu dans un panier percé. Estimation d'un taux de facturation « utile ». Note technique CEA, NT/SCD/N° 99.12.
- Godon N. *et al.* (2004). Dossier de Référence sur le comportement à long terme des verres nucléaires. Rapport technique CEA, DTCD/2004/06.
- Gouze P., Noiriél C., Bruderer C., Loggia D., Leprovost R. (2002). X-ray tomography characterisation of fracture surfaces during dissolution. *Geophysical Research Letters*, 20 (5), 1267.
- Graf T., Therrien R. (2006). Variable-density groundwater flow and solute transport in irregular 2D fracture networks. *Advances in Water resources*.
- Grambow B. (1985). A general rate equation for nuclear waste glass corrosion. In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII* (ed. C. M. Jantzen, J. A. Stone, and R. C. Ewing). Material Research Society, 44, 15-27.
- Grambow B., Müller R. (2001). First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. *Journal of Nuclear Materials*, 298, 112-124.
- Guyon E., Hulin J.P. et Petit L. (1991). *Hydrodynamique physique*. InterEditions et Editions du CNRS, Paris et Meudon, 206 pp.
- Handbook of Chemistry and Physics* (1998). David R. Lide (Editor-in-chief). 79<sup>th</sup> edition 1998-1999, CRC PRESS LLC.
- Hawkins D. B. (1981). Kinetics of glass dissolution and zeolite formation under hydrothermal conditions. *Clays and Clay Minerals*, 29 (5), 331-340.
- Hay R. L., Sheppard R. A. (2001). Occurrence of zeolites in Sedimentary rocks: an overview. In *Natural zeolites: occurrence, properties, applications* (ed. D.L. Bish, D. W. Ming). *Reviews in Mineralogy & geochemistry*, 45, 217-234.
- Inagaki Y., Idemitsu K., Arima T., Maeda T., Ogawa H., Itonaga F. (2002), Mineral phase formation from R7T7 waste glass alteration and associated cesium release. In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXV* (ed. B.P. McGrail, G.A. Cragnolono). Material Research Society, 713.
- Iannocari A. (2006). Impact des mécanismes de transport sur l'altération par l'eau dans les milieux confinés d'un verre nucléaire. Rapport de stage CEA, DEN/VRH/DTCD/SECM/ST/2006-09.
- Iler R. K. (1979). *The chemistry of silica*. Wiley-Interscience.
- Ippolito I., Daccord G., Hinch, E.J., Hulin J.P. (1994). Echo tracer dispersion in model fractures with a rectangular geometry. *Journal of Contaminant Hydrology*, 16, 87-108.

- Jacqué C. (2005). Modélisation de l'altération des verres nucléaires dans les fissures : Prise en compte de la convection et de la précipitation, paramétrisation du modèle. Rapport de stage CEA.
- Jegou C. (1998). Mise en évidence expérimentale des mécanismes limitant l'altération du verre R7T7 en milieu aqueux. Critique et proposition d'évolution du formalisme cinétique. Thèse de l'Université Montpellier II, 352 pp.
- Jegou C., Gin S. (1998). Critique des fondements théoriques associés à une description cinétique de l'altération des minéraux et des verres. Note technique CEA, RT/DRRV/N°98.003.
- Lagneau V. (2005). R2D2 – Reactive Transport and Waterflow on an Odd Dimension 2 grid. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique.
- Langella A., Cappelletti P., De' Gennaro M. (2001). Occurrence of zeolites in Sedimentary rocks: an overview. In Natural zeolites: occurrence, properties, applications (ed. D.L. Bish, D. W. Ming). Reviews in Mineralogy & geochemistry, 45 (7), 235-260.
- Lartigue J. E. (2005). Influence du débit surfacique sur la vitesse d'altération du verre SON 68 à 90 °C. Note Technique CEA, DTCD/SCM/2005-27.
- Lasaga A. C. (1981). Transition state theory. In kinetics s of geochemical process. Rev. mineral, 8, 135-169.
- Lui J., Polak A., Elsworth D., Grader A. (2005). Dissolution-induced preferential flow in limestone fracture. Journal of Contaminant Hydrology, 78, 53-70.
- Måløy K. J., Hansen A., Hinrichsen E. L. et Roux S. (1992). Experimental measurements of the roughness of brittle cracks. Physical Review Letter, 68, 213-215.
- Madec D. (2007). Etude de l'altération en milieux aqueux des verres R7T7 dans des fissures modèles. Rapport de stage CEA, DEN/VRH/DTCD/SECM/ST/2007-05.
- McGrail B.P., Ebert W.L., Bakel A.J., Peeler D.K. (1997). Measurement of kinetic rate law parameters on a Na-Ca-Al borosilicate glass for low activity waste. Journal of Nuclear Materials, 249, 175.
- MacQuarrie K. T.B., Mayer K. U. (2005). Reactive transport modeling in fractured rock : A state-of-the-science review. Earth-Science reviews, 72, 189-227.
- Méheust Y., Schmittbuhl J. (2000). Flow enhancement of a rough fracture. Geophysical Research Letters, 27 (18), 2989-2992.
- Méheust Y., Schmittbuhl J. (2001). Geometrical heterogeneities and permeability anisotropy of rough fractures. Journal of geophysical Research, 106 (B2), 2089-2102.
- Minet Y., Godon N. (1999). Synthèse des connaissances sur la fracturation des blocs de verre de type R7T7 et AVM. Note Technique CEA, NT/SCD/N° 99.38.
- Minet Y., Godon N., Chouchan J.L. (2001). Première évaluation de l'effet d'échelle dans l'approche V(t) : Résultats et interprétation de l'essai de lixiviation de longue durée d'un bloc de verre de type R7T7 inactif (Bloc H95CV07) entre 1996 et 1999. Note Technique CEA, DIEC/SESC/2001-27.

- Minet Y., Chouchan J.L., Bonnetier A. (2006). Altération de blocs de verre à l'échelle industrielle : bilan des résultats des essais de longue durée. Note Technique CEA, DTCD/SECM/2006/03.
- Moncouyoux J., Aure A., Ladirat C. (1991). Investigation of full-scale high-level waste containment glass blocks. Task 3 Characterization of radioactive waste forms. A series of final reports (1985-89) - No24. Contract No FIIW-0182, Final Report 13612 EN.
- Morandini J. (2007). Modélisation de l'écoulement en milieu fracturé à l'aide du logiciel Flux-Expert. Astek, Rapport interne.
- Mourzenko V. V., Thovert J.-F., Adler P. M. (1995a). Permeability of a single fracture; Validity of the Reynolds Equation. *Journal de Physique II*, 5, 465-482.
- Mourzenko V. V., Békri S., Thovert J.-F., Adler A. M. (1995b). Deposition in fractures. *Chemical Engineering Communications*, 148-150, 431-464.
- Mullin J. W. (2001). Crystallisation. fourth edition, Butterworth Heinemann, Oxford.
- Munier I., Crovisier J.L., Grambow B., Fritz B., Clément A. (2004). Modelling the alteration gel composition of simplified borosilicate glasses by precipitation of an ideal solid solution in equilibrium with the leachant. *Journal of Nuclear Materials*, 324, 97-115.
- Nazridoust K., Ahmadi G., Smith D. H. (2006). A new friction factor correlation for laminar, single-phase flows through rock fractures. *Journal of Hydrology*, 329, 315-328.
- Neuzil C. E., Tracy J. V. (1981). Flow through fractures. *Water resources Research*, 17 (1), 191-199.
- Nicholl M.J., Rajaram H., Glass R.J., Detwiler R. (1999). Saturated flow in a single fracture : Evaluation of the Reynolds equation in measured aperture fields. *Water resources Research*, 35 (11), 3361-3373.
- Noguès J.L. (1984). Les mécanismes de corrosion des verres de confinement des produits de fission. Thèse de l'Université de Montpellier II, 322 pp.
- Noiriel C. (2005). Contribution à la détermination expérimentale et à la modélisation des différents processus contrôlant l'évolution géochimique, structurale et hydrodynamique des roches fissurées carbonatées. Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, 345 pp.
- O'Brien G. S., Bean C. J., McDermott F. (2003). Numerical investigation of passive and reactive flow through generic single fractures with heterogeneous permeability. *Earth and Planetary Science Letters*, 213, 271-284.
- Oelkers, E.H. (2001). General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (21), 3703-3719.
- Oron A. P., Berkowitz B. (1998). Flow in rock fractures : the local cubic law assumption reexamined. *Water Resources Research*, 34 (11), 2811-2825.
- Paqueton H. et Ruste J. (2006). Microscope électronique à balayage – Principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur*, dossier P865.
- Park Y.J., Lee K.K., Berkowitz B. (2001). Effects of junction transfer characteristics on transport in fracture networks. *Water Resources Research*, 37 (4), 909-923.
- Plouraboué F., Kurowski P., Hulin J.P., Roux S. et Schmittbuhl J. (1995). Aperture of rough cracks. *Physical review E*, 51 (3), 1675-1685.

- Plouraboué F., Hulin J.P., Roux S. and Koplik J. (1998). Numerical study of geometrical dispersion in self-affine rough fractures. *Physical Review E*, 58 (3), 3334-3346.
- Plouraboué F., Kurowski P., Boffa J.M., Hulin J.P., Roux S. (2000). Experimental study of the transport properties of rough self-affine fractures. *Journal of Contaminant Hydrology*, 46, 295-318.
- Radwan J. (2002). Influence de la fracturation sur l'altération d'un colis de verre sur la base du modèle opérationnel V(t) : application au cas de la vitesse finale d'altération nulle. Note technique CEA, SCPA/2002-37.
- Rebiscoul D., Frugier, P., Gin, S., and Ayrat, A. (2005). Protective properties and dissolution ability of the gel formed during nuclear glass alteration. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 342, 26-34.
- Rebiscoul D., Van Der Lee A., Rieutord F., Né F., Spalla O., El-Mansouri A., Frugier P., Ayrat A., Gin S. (2004). Morphological evolution of alteration layers formed during nuclear glass alteration: new evidence of a gel as a diffusive barrier. *Journal of Nuclear Materials*, 326, 9-18.
- Ribet I. (2001). Synthèse sur l'évaluation du domaine de variation des paramètres du modèle V(t). Note technique CEA, DIEC/SESC/2001.50.
- Ribet S., Gin S. (2003). Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON 68 glass alteration in alkaline media. *Journal of Nuclear Materials*, 324, 152-164.
- Ribet I. (2004). Dossier opérationnel verre : modèle opérationnels et calculs d'intégration. Rapport technique CEA, DTCD/2004/04.
- Roux S., Plouraboué F., Hulin J.P. (1998). Tracer dispersion in rough open cracks. *Transport in Porous Media*, 39, 97-116.
- Saripalli K. P., Meyer P. D., Parker K. E., Lindberg M. J. (2005). Effect of chemical reactions on the hydrologic properties of fractured and rubberized glass media. *Applied Geochemistry*, 20, 1677-1686.
- Sausse J., Jacquot E., Fritz B., Leroy J., Lespinasse M. (2001). Evolution of crack permeability during fluid-rock interaction. Exemple of the Brézouard granite (Vosges, France). *Tectonophysics*, 336, 199-214.
- Schmittbuhl J., Gentier S. et Roux S. (1993). Field measurements of the roughness of fault surfaces. *Geophysical Research Letter*, 20 (8), 639-641.
- Sené M.R., Bailey M., Illerhaus B., Goebbels J., Haase O., Kulish A., Godon N., Chouchan J.L. (1999), Characterisation of Accessible Surface Area of HLW Glass Monoliths by High Energy Accelerator Tomography and Comparison with conventional Techniques, Contract FI4W-CT96-0023, Final Report 19119 EN.
- Serrano D. P., Van Gieken R. (2001). Heterogenous events in the crystallization of zeolites. *Journal of Materials Chemistry*, 11 (10), 2391-2407.
- Shikaze S. G., Sudicky E. A., Schwartz F. W. (1998). Density-dependent solute transport in discretely-fractured geologic media: is prediction possible ? *Journal of contaminant Hydrology*, 34, 273-291.

- Singurindy O., Berkowitz B. (2005). The role of fractures on coupled dissolution and precipitation patterns in carbonate rocks. *Advances in Water Research*, 28, 507-521.
- Steefel C. I., Lasaga A. C. (1994). A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems. *American Journal of science*, 294, 529-592.
- Steefel C. I., Lichtner P. C. (1998). Multicomponent reactive transport in discrete fractures: I. Controls on reaction front geometry. *Journal of Hydrology*, 209, 186-199.
- Schwedt G. (1993). *Atlas de poche des méthodes d'analyse*. Ed. Flammarion.
- Taylor G. (1953). Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proceedings of Royal Society*, 219, 186-203.
- Técher, I., Advocat, T., Lancelot, J., Liotard, J.M. (2001). Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film. *Chemical Geology*, 176, 235-263.
- Thomas E. (2004). *Modélisation de l'altération des verres nucléaires dans les fissures : conception et validation des modèles avec couplage chimie-transport*. Rapport de stage CEA, SECM/ST/2004-07.
- Tsang Y. W. (1984). The effect of tortuosity on fluid flow through a single fracture. *Water Resources Research*, 20 (9), 1209-1215.
- Thierry F. (2003). *Altération des verres nucléaires de type "R7T7" : démarche statistique, validation expérimentale, modèle local d'évolution*. Thèse de l'Université de Montpellier II, 189 pp.
- Thiery C et Gerstenmayer J.L. (2002). *Tomographie à rayon X. Techniques de l'ingénieur*, dossier P950.
- Valle N. (2000). *Traçage isotopique ( $^{29}\text{Si}$  et  $^{18}\text{O}$ ) des mécanismes de l'altération du verre de confinement des déchets nucléaires : SON68*. Thèse de l'institut national Polytechnique de Lorraine, 260 pp.
- Van der Lee J., De Windt L., Lagneau V., Goblet P. (2003). Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computers & Geosciences*, 29, 265-275.
- Van der Lee J. (2005). *Reactive transport modelling with Hytec, Users guide and tutorial*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Centre de Géosciences (2005).
- Vernaz, E., Gin, S., Jegou, C., Ribet, I. (2001). Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long term behavior modeling. *Journal of Nuclear Materials*, 298, 27-36.
- Verney-Carron A. (2007a). *Etat d'avancement de l'étude sur les verres archéologiques fractures altérés en milieu marin*. Note technique CEA, DTCD/SECM/2007/04.
- Verney-Carron A., Gin S., Libourel G. (2007b). Use of natural and archeological analogs to validate long term behaviour of HLW glass in geological disposal conditions, In *Water Rock Interaction 12* (ed. T. D. Bullen and Y wang), 12 (1), 659-662.
- Zimmerman R. W., Chen D.-W. and Cook N. G. W. (1992). The effect of contact area on the permeability of fractures. *Journal of Hydrology*, 139, 79-96.

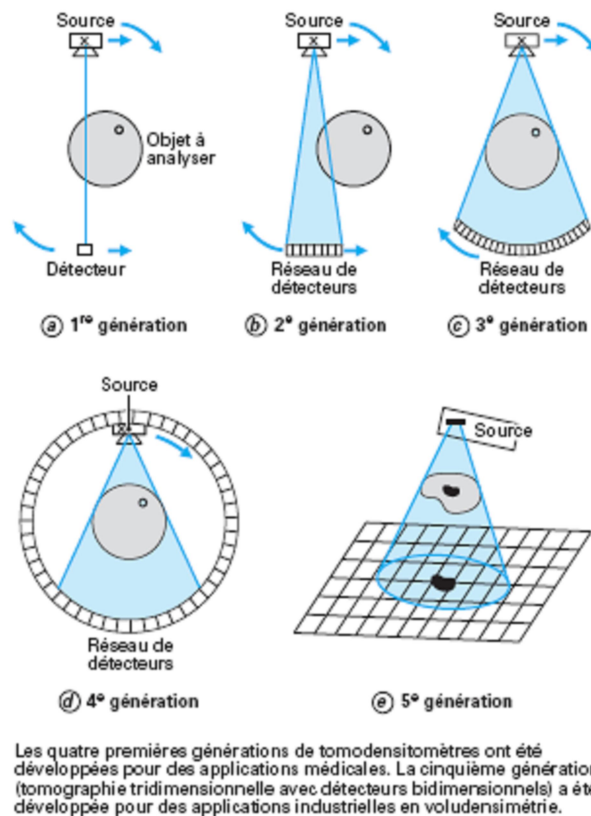


Zimmerman R., Bodvarsson G. S. (1996). Hydraulic Conductivity of rock fractures. *Transport in Porous Media*, 23, 1-30.

# Annexe A1 : Principe de la tomographie

La tomographie par absorption de rayons X est une technique non destructive. Elle permet la reconstruction d'images en 2D (en coupe) d'un objet en trois dimensions.

Son principe repose sur l'analyse multidirectionnelle de l'interaction d'un faisceau de rayon X avec la matière, via des détecteurs du rayonnement transmis après la traversée de l'objet à étudier. Ces détecteurs peuvent être positionnés différemment selon l'appareillage (voir Figure A1 - 1)



**Figure A1 - 1 : positionnement des détecteurs suivant les générations des appareillages (Thiery et Gerstenmayer, 2002).**

Les données collectées permettent de reconstruire mathématiquement une image numérique en niveau de gris ou de couleur, traduisant en tout point le coefficient d'atténuation local du faisceau incident. Après calibration et étalonnage, une représentation spatiale de la densité au sein de l'objet étudié est obtenue.

La tomographie à rayon révèle les différences de composition ainsi que toutes hétérogénéités, vides ou inclusions présents au sein de l'objet.

## Annexe A2 : Principe de la Microscopie électronique à Balayage (MEB)

Le schéma de principe d'un microscope électronique à balayage est présenté dans la Figure A2 – 1.

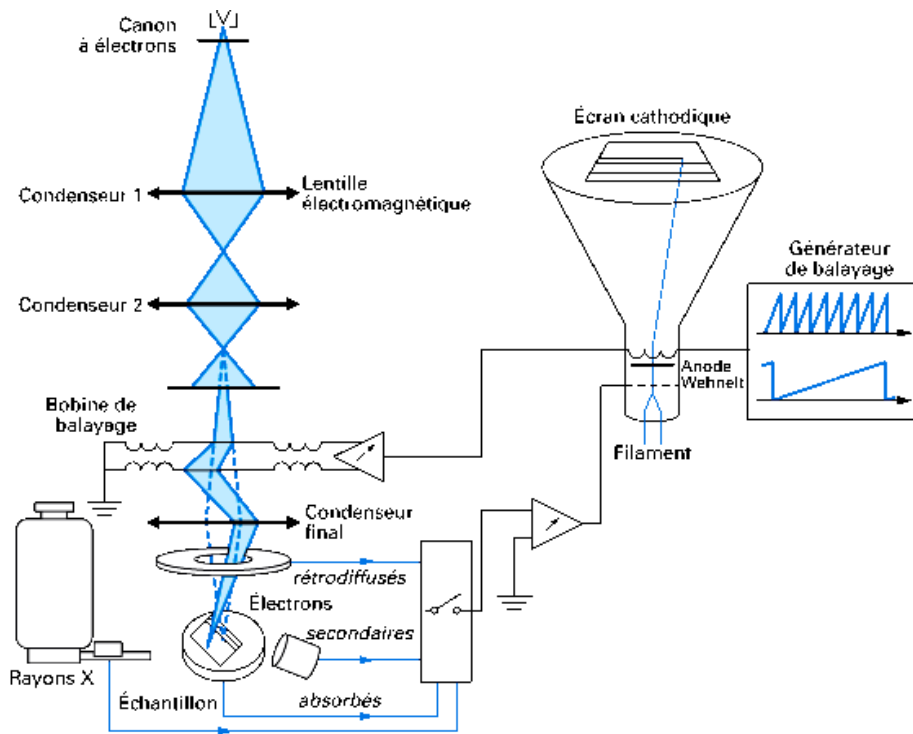


Figure A2 - 1 : schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (Paqueton et Ruste, 2006).

Un microscope électronique à balayage est constitué de :

- une colonne électronique maintenue sous vide, comprenant un canon à électrons et plusieurs lentilles électromagnétiques ou condenseurs ainsi que des bobines électriques d'alignement et de réglage et un dispositif de balayage électronique du faisceau ,
- une chambre contenant l'échantillon,
- un ensemble de détecteurs permettant de recueillir les émissions électroniques, X ou électromagnétiques générées par le bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons (voir Figure A2 -2 pour un rappel sur les principales interactions d'un faisceau d'électrons avec l'échantillon),
- un système de visualisation,
- un ensemble d'appareillage de pilotage et de contrôle informatique.

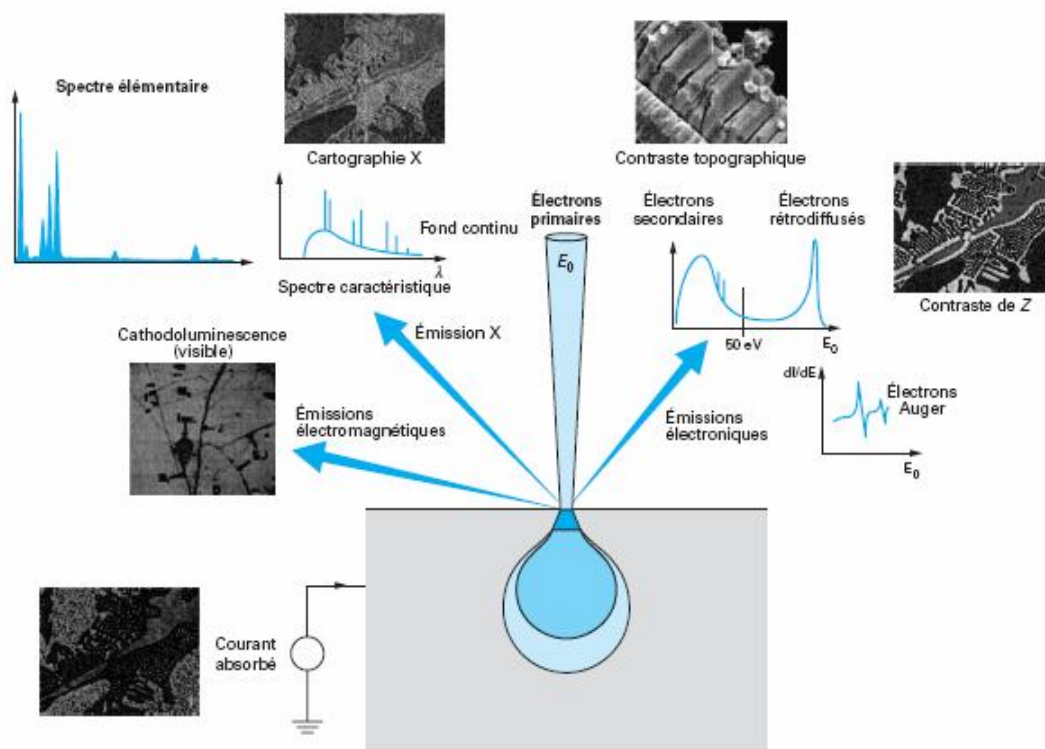


Figure A2 - 2 : principales émission électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon (Paqueton et Ruste, 2006).

Deux types de sources d'électrons peuvent être rencontrés, qui sont :

- un filament de tungstène : c'est la source la plus usuelle. Les électrons sont produits par effet thermoélectronique (le filament est chauffé à haute température),
- une source à « émission de champ ». Cette technique de production d'électron, basée sur l'application d'un champ électrique intense en pointe de cathode, permet d'obtenir une meilleure brillance donc une meilleure résolution. Mais elle nécessite un vide plus poussé au niveau de la colonne.

La détection des électrons secondaires permet d'établir une image topographique de haute résolution spatiale alors que la détection des électrons rétrodiffusés renseigne sur les contrastes chimiques (voir Figure A2 -2).

De plus, le microscope électronique à balayage est généralement équipé d'un détecteur qui collecte le rayonnement X généré, au cours du bombardement de l'échantillon, par fluorescence. Ce détecteur permet une microanalyse élémentaire dont la sensibilité dépend de la masse de l'élément analysé. Il consiste fréquemment en un système EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence), **sélectif en énergie**. Néanmoins, un spectromètre de rayons X **dispersif en longueur d'onde** (WDS) peut également être envisagée pour ce type d'analyse. La résolution spectrale est alors bien meilleure.

## Annexe A3 : Principe de l'Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP – AES)

L'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) est une méthode d'analyse multiélémentaire de type spectroscopie d'émission avec excitation de Plasma. Le principe repose sur la nébulisation de la solution à analyser pour former un aérosol qui est ensuite mélangé avec de l'argon. Le nuage de gouttelettes obtenu est alors injecté au sein d'un plasma (gaz d'atomes et de molécules partiellement dissociés en ions et électrons) issu de l'ionisation de l'argon dans une bobine d'induction d'un générateur de haute fréquence (voir Figure A3 -1).

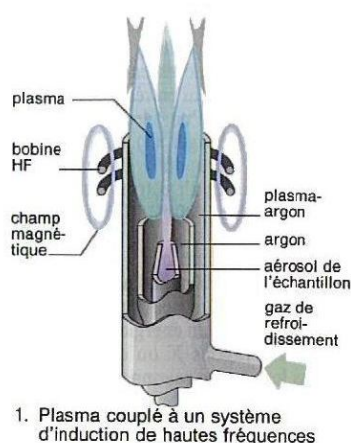


Figure A3 - 1 : Schéma d'une torche à plasma ICP (Schwedt, 1993).

L'intensité du rayonnement émis au sein du plasma, qui est proportionnelle à la quantité d'élément à analyser, est amplifiée par l'intermédiaire d'un réseau optique classique associé à des photomultiplicateurs puis récoltée et analysée. Les photomultiplicateurs sont positionnés en arc de cercle pour permettre le balayage d'une large gamme spectrale et ainsi l'analyse simultanée de plusieurs éléments (jusqu'à 48).

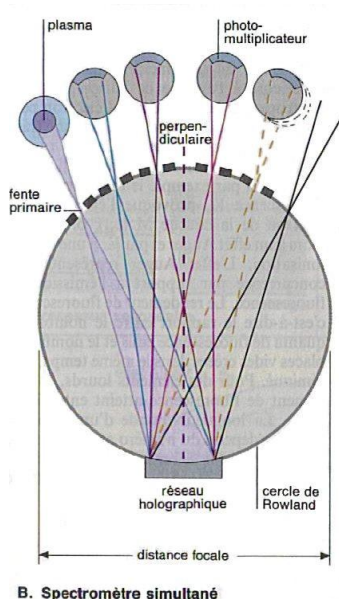
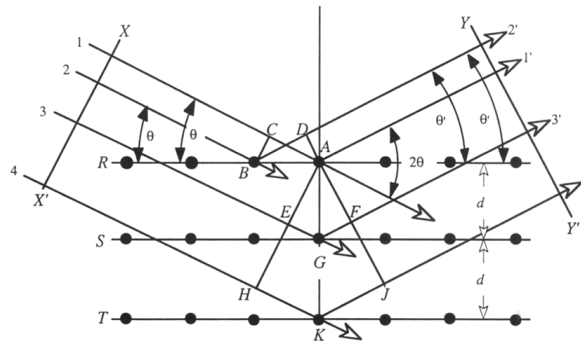


Figure A3 - 2 : Schéma d'une cellule de détection à plusieurs capteurs (Schwedt, 1993).

## Annexe A4 : Principe de la Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation des matériaux cristallins. Elle consiste à étudier la diffraction d'un rayonnement incident à la suite de son interaction avec les plans atomiques du cristal analysé (voir Figure A4 – 1). Elle renseigne sur les paramètres de maille d'une structure cristalline.



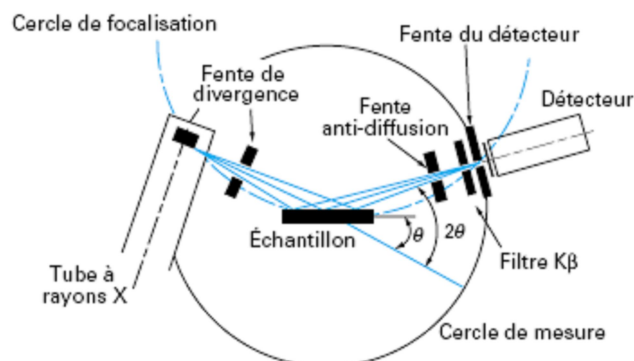
**Figure A4 - 1 : représentation de l'interaction rayonnement X – matière pour différents plans cristallins lorsque le rayonnement incident forme un angle  $\theta$  avec l'échantillon.**

Une interférence constructive entre deux rayonnements diffractés se produit lorsque ces rayonnements sont en phase, ce qui impose une marche optique qui soit un multiple entier  $n$  de la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement incident (pour notre étude :  $\lambda_{K\alpha Cu} = 1,54\text{\AA}$ ). Ces considérations permettent d'écrire la loi de Bragg qui relie la distance  $d$  entre les plans d'une même famille ( $hkl$ ) et l'angle d'incidence du rayonnement  $\theta$  :

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda$$

Une réflexion ou une diffraction relative d'une famille de plan  $hkl$  est induite par un rayonnement incident formant un angle  $\theta$  avec ces plans, ce qui impose un angle  $2\theta$  entre les faisceaux diffractés et incidents.

Un diffractomètre conventionnel est composé d'un tube à rayon X, d'un goniomètre, d'un système de fentes, d'un détecteur et de l'échantillon (voir Figure A4 – 2).



**Figure A4 - 2 : schéma d'un diffractomètre (Broll, 1996).**

Le goniomètre peut avoir deux types de configuration :  $\theta - 2\theta$  pour un tube fixe ou  $\theta - \theta$  pour un tube mobile. Par ailleurs, l'association d'un tube fixe à un détecteur mobile permet d'effectuer des analyses en incidence rasante (étude des premiers nanomètres d'épaisseur du matériau).

## Annexe A5 : Principe du Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectroscopy (ToF SIMS)

Le schéma fonctionnel de l'appareil est donné en Figure A5 – 1.

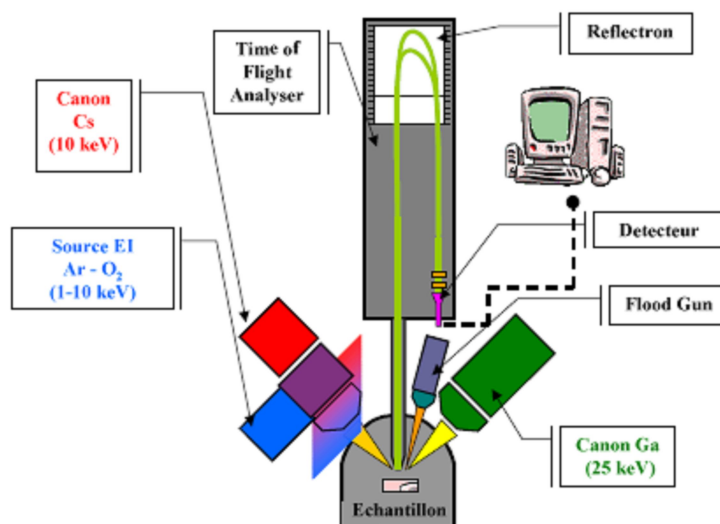
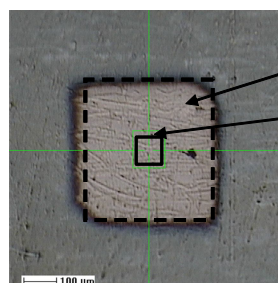
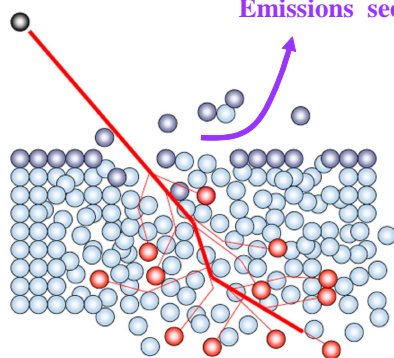


Figure A5 - 1 : schéma fonctionnel du ToF SIMS (Biophy Research).

Une source d'ions primaires (Ga ou Bi) ionise (par cascade, voir Figure A5 - 2) une partie de l'échantillon à analyser. Les entités chargées alors produites sont récoltées et discriminées dans l'analyseur, selon leur temps de parcours. Un second canon est dédié à l'abrasion pour les analyses en mode profilométrique (Ar). Ces dernières peuvent être réalisées sur des couches de quelques nanomètres d'épaisseur. La Figure A5 – 2 présente également la dimension des zones d'abrasion et d'analyse.

Ions primaires :  
Ar<sup>+</sup>/O<sub>2</sub><sup>+</sup> ou Ga<sup>+</sup>/Bi

Emissions secondaires



Zone d'abrasion  
(300x300µm<sup>2</sup>)  
Zone d'analyse  
(100x100µm<sup>2</sup>)

Figure A5 - 2 : schéma d'une cascade au sein du matériau engendré par les ions primaires (à gauche) et observation au MEB des zones d'abrasion et d'analyse obtenues par ToF SIMS (à droite). (Données Biophy Research et Ion-TOF).

Le ToF SIMS est une technique d'analyse multiélémentaire dont la résolution permet de différencier des isotopes d'un même élément. Le canon primaire de faible énergie permet

l'analyse de polymères, de matériaux isolants ou conducteurs et de traces de surface. De plus, une faible zone de mélange est induite au cours de ce type d'analyse.

Cependant l'interaction entre les ions primaires et le matériau induit de nombreuses charges de surface qui peuvent, par accumulation, perturber l'analyse de matériau isolant (comme le verre). L'utilisation d'un canon à flux d'électron de faible énergie, compensant la création de ces charges, est le principal moyen pour corriger ce problème. Une autre technique peut également être envisagée ; elle consiste à injecter localement un gaz à la surface de l'échantillon au cours de l'analyse.

#### Calibration de l'épaisseur analysée:

En mode profilométrique, il est important de connaître l'épaisseur analysée. Or, une analyse ToF SIMS est associée à un nombre de cycle d'abrasion ainsi qu'une durée d'abrasion et non pas à une épaisseur. La vitesse d'abrasion dépend des conditions d'analyses. Elle est estimée via l'expression suivante :

$$V_{abrs(nm/s)} = K * \frac{i_{(nA)} * \overline{M}_{(g)}}{\rho_{(g/cm^3)} * d_{(\mu m)}^2}$$

Avec :

K : constante d'appareillage (36,47)

I : intensité du faisceau (0,9 pA)

$\overline{M}$  : masse moyenne de l'élément abrasé (20 g)

$\rho$  : densité de l'élément abrasé (2,8 g.m-3)

d : surface abrasée (300 à 350  $\mu$ m)

Il est plus sûr de confirmer cette estimation expérimentalement par l'intermédiaire d'un profilomètre.

L'échelle de temps ainsi que l'épaisseur équivalente sont calibrées à partir de la vitesse d'abrasion pour un **matériau monocouche**. Par ailleurs, le ToF SIMS permet l'acquisition de données qualitatives (intensité). La détermination de données quantitatives (concentrations) passe nécessairement par une connaissance approfondie du matériau et l'évaluation des rendements ioniques de chaque élément à analyser.



# Annexe B1 : Profil d'épaisseur de la pellicule d'altération formée au sein de deux fissures horizontales à différentes hauteurs dans le réacteur statique en milieu basique

Altération de deux fissures modèles horizontales à deux hauteurs différentes dans le même réacteur statique.

Ouverture : 60  $\mu\text{m}$

Solution d'altération : 0,25 mol/l

Durée : 119 jours

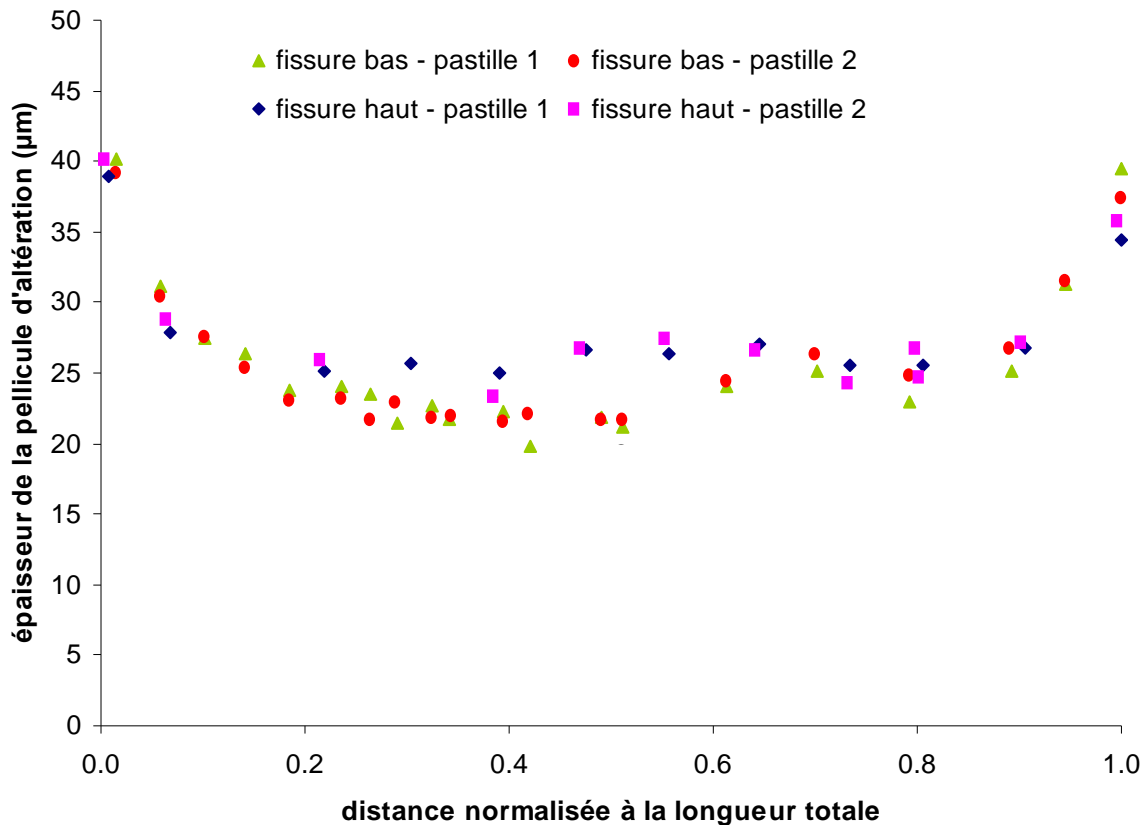
Référence de la fissure horizontale placé dans la partie supérieure du réacteur : fissure haut

Référence de la fissure horizontale placé dans la partie inférieure du réacteur : fissure bas

Longueur de la fissure haut : 23,47 mm

Longueur de la fissure bas : 24,14 mm

## Mesure de l'épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure



## Annexe B2 : Profil d'épaisseur de la pellicule d'altération formée au sein d'une fissure horizontale

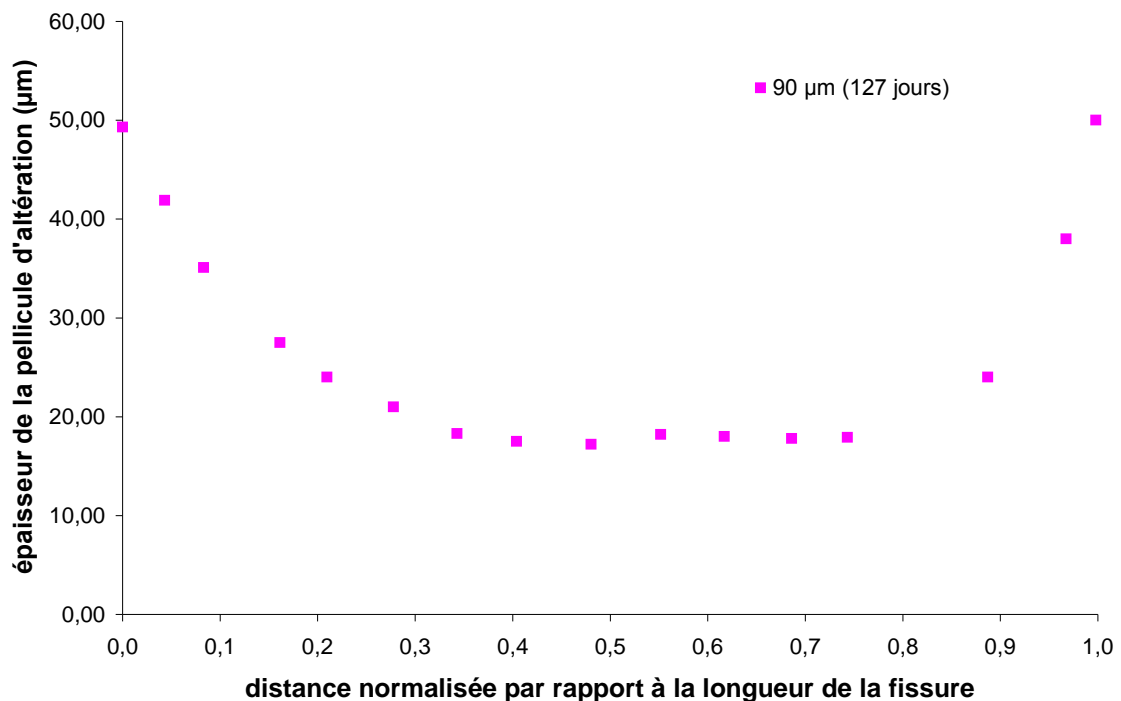
Ouverture : 90  $\mu\text{m}$

Longueur : 25 mm

Solution d'altération : 0,25 mol/l

Durée : 127 jours

Mesure de l'épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure



Ouverture : 205  $\mu\text{m}$

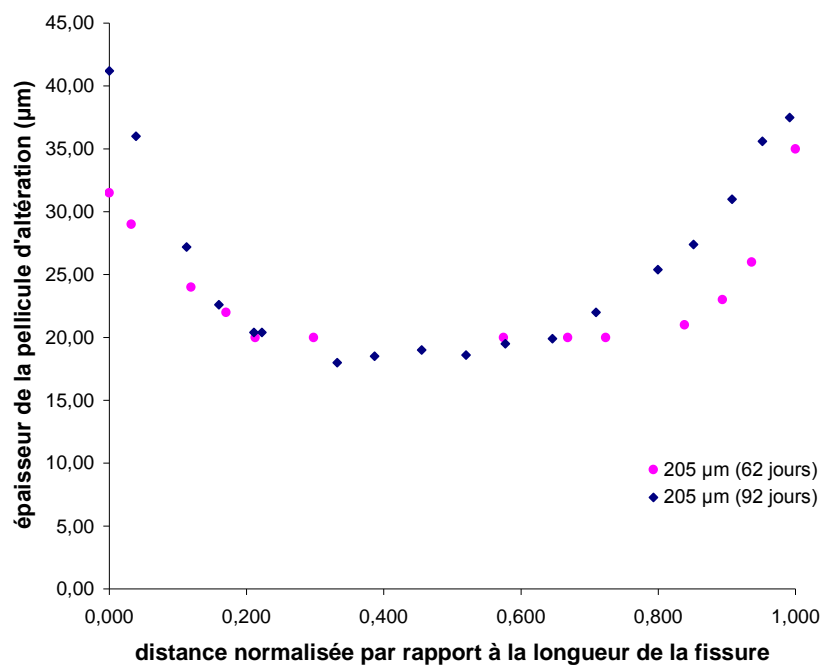
Solution d'altération : 0,25 mol/l

Durée : 62 jours et 92 jours

Longueur de la fissure modèle altérée 62 jours : 23,5 mm

Longueur de la fissure modèle altérée 92 jours : 23,16 mm

Mesure de l'épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure



Ouverture : 520 μm

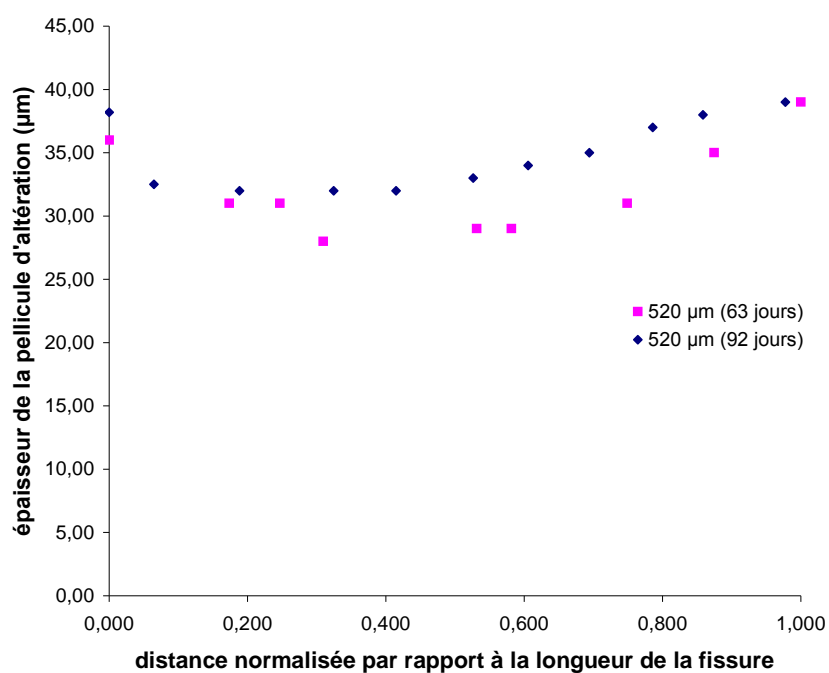
Solution d'altération : 0,25 mol/l

Durée : 63 jours et 92 jours

Longueur de la fissure modèle altérée 63 jours : 23,9 mm

Longueur de la fissure modèle altérée 92 jours : 24,29 mm

#### Mesure de l'épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure



## Annexe B3 : Profil d'épaisseur de la pellicule d'altération formée au sein d'une fissure verticale avec bandes inversées

Altération d'une fissure modèle verticale avec les bandes inversées (par rapport aux expérimentations standards)

Ouverture : 60  $\mu\text{m}$

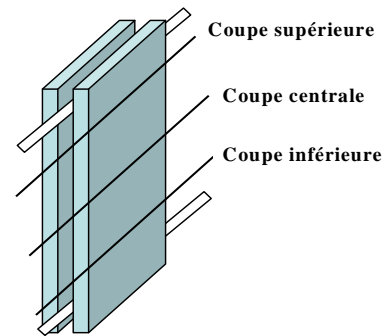
Solution d'altération : 0,25 mol/l

Durée : 100 jours

Longueur de la fissure : 24,48 mm

Référence d'expérimentation : FVIB40-40

Mesure partant du haut de la fissure modèle



Mesure de l'épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure

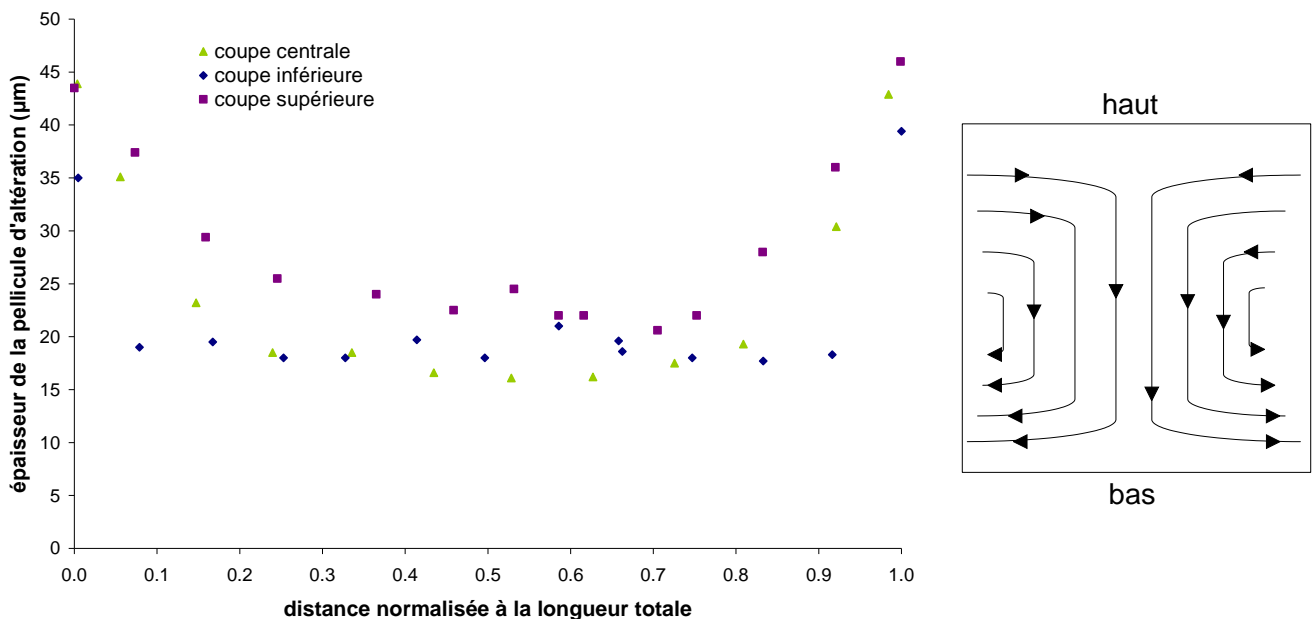


Figure B3 - 1 : évolution de l'épaisseur de la pellicule d'altération pour les différentes coupes (à gauche) et le transport convectif probablement induit dans cette expérimentation (à droite).

### Discussion des résultats de l'expérimentation :

Dans ce type de configuration, l'épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure présente une forme symétrique, vraisemblablement caractéristique d'un transport convectif (voir Figure B3 -1, à droite) . Les profils d'épaisseur de la pellicule d'altération à différents niveaux de la fissure illustrent l'effet de la gravitation. Le profil correspondant à la coupe supérieure présente le maximum d'altération (concentration en élément minimum). Le profil de la coupe inférieure est très aplati, avec une interaction chimie transport peu visible, résultats probablement d'une forte accumulation de la concentration du fait de la sédimentation des éléments par gravitation (voir Figure B3 -1, à gauche).

## Annexe B4 : Profil d'épaisseur de la pellicule d'altération formée au sein d'une fissure verticale

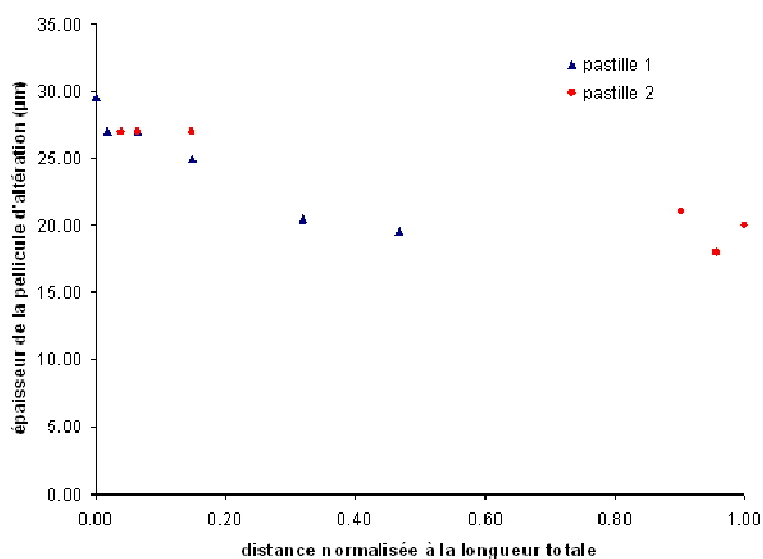
Ouverture : 205  $\mu\text{m}$

Solution d'altération : 0,25 mol/l

Durée : 63 jours

Longueur : 23,5 mm

Mesure de l'épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure



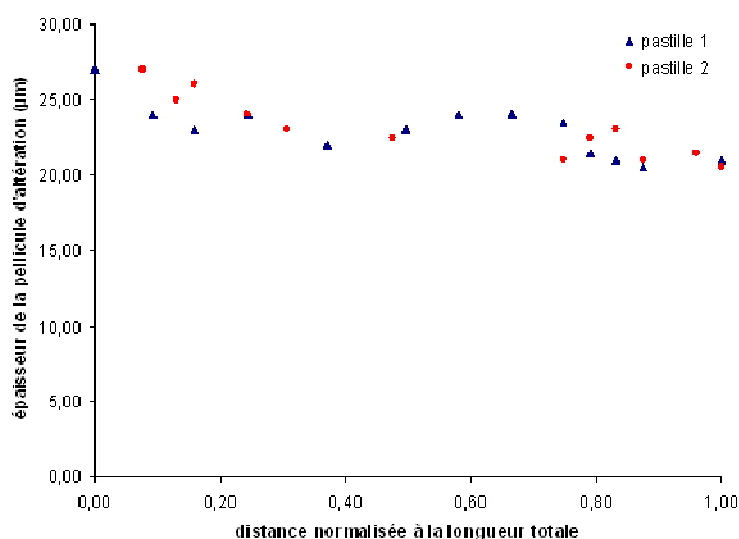
Ouverture : 205  $\mu\text{m}$

Solution d'altération : 0,25 mol/l

Durée : 63 jours

Longueur : 23,8 mm

Mesure de l'épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure



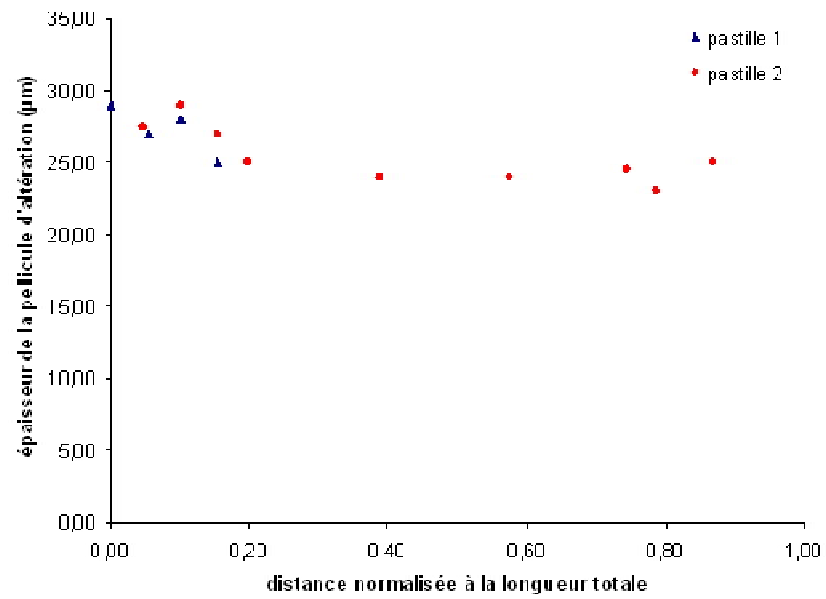
Ouverture : 520  $\mu\text{m}$

Solution d'altération : 0,25 mol/l

Durée : 63 jours

Longueur : 23,8 mm

Mesure de l'épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure



## Annexe B5 : Profil d'épaisseur de la pellicule d'altération formée au sein d'une fissure dont les faces externes sont protégées

Fissure modèle horizontale avec les faces externes protégées par du silicone.

Ouverture : 60  $\mu\text{m}$

Solution d'altération : 0,25 mol/l

Durée : 60 jours

Longueur de la fissure haut : 23,94 mm

**Et**

Fissure modèle verticale avec les faces externes protégées par du silicone.

Ouverture : 60  $\mu\text{m}$

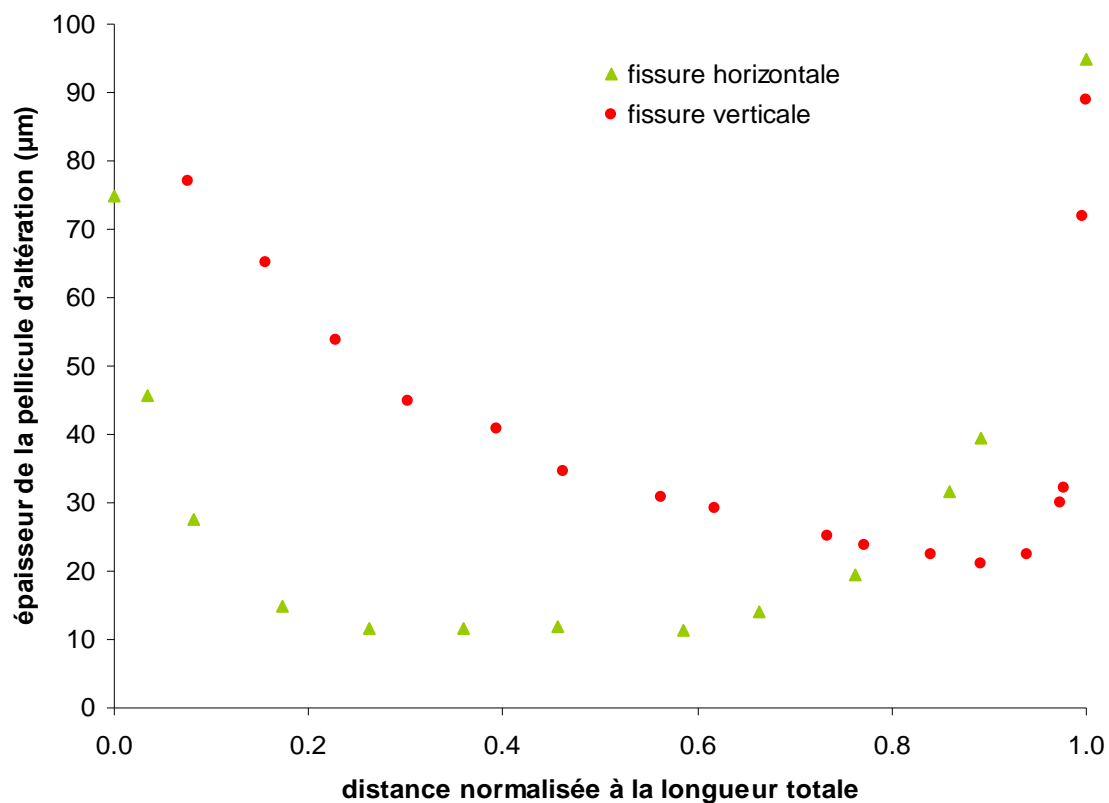
Solution d'altération : 0,25 mol/l

Durée : 60 jours

Longueur de la fissure haut : 25 mm

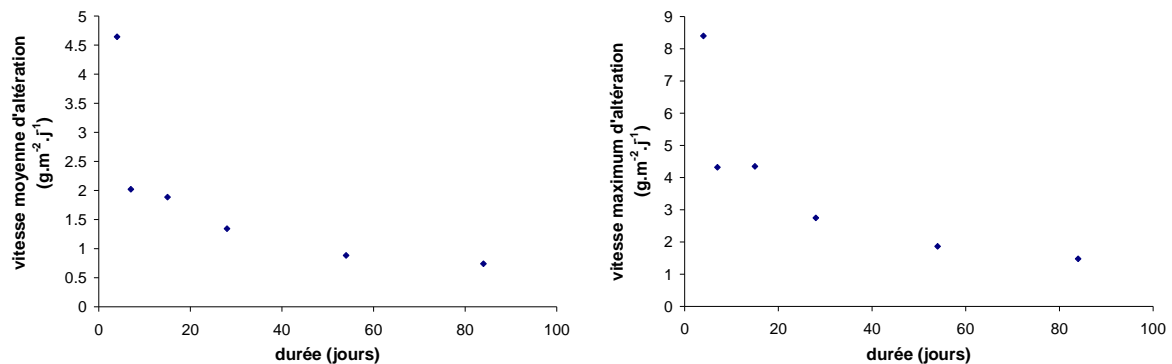
Mesure partant du haut de la fissure modèle

Mesure de l'épaisseur de la pellicule d'altération au sein de la fissure



## Annexe C : Evolution du nombre de Péclet au cours du temps pour une fissure modèle de 60 $\mu\text{m}$ d'ouverture

La Figure C – 1 présente les vitesses cinétiques d'altération moyenne (à gauche) et maximum (à droite) déduites des données expérimentales (épaisseur de la pellicule d'altération mesurée au MEB) à différentes échéances.

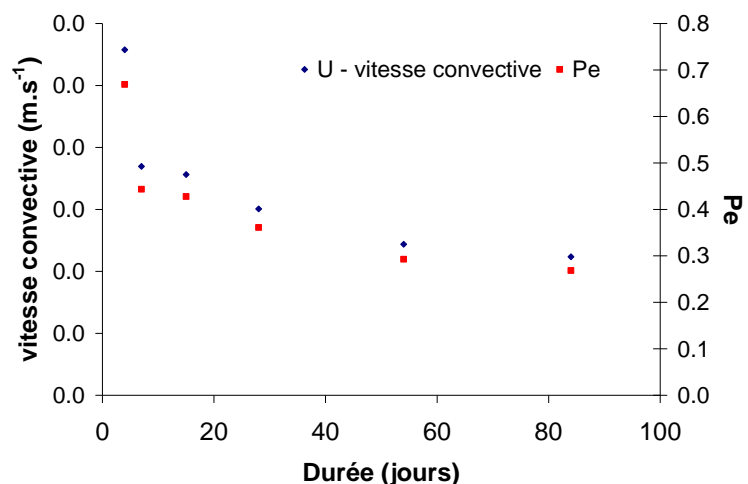


**Figure C - 1:** évolution des cinétiques d'altération moyenne (à gauche) et maximum (à droite) en fonction du temps.

Ces données associées au modèle 1D avec une cinétique d'ordre 0 permettent d'évaluer l'évolution des vitesses convectives et les nombres de Péclet selon l'échéance considérée (voir Tableau C – 1 et Figure C – 2).

**Tableau C - 1 :** vitesse convective, U, et nombre de Péclet, Pe, obtenus en considérant le modèle 1D avec une cinétique d'ordre 0 pour différentes échéances.

Durée (jours)	U (m.s <sup>-1</sup> )	Pe
4	1,21 10 <sup>-5</sup>	0,67
7	7,4 10 <sup>-6</sup>	0,44
14	7,13 10 <sup>-6</sup>	0,43
28	6,02 10 <sup>-6</sup>	0,36
54	4,88 10 <sup>-6</sup>	0,29
84	4,47 10 <sup>-6</sup>	0,27

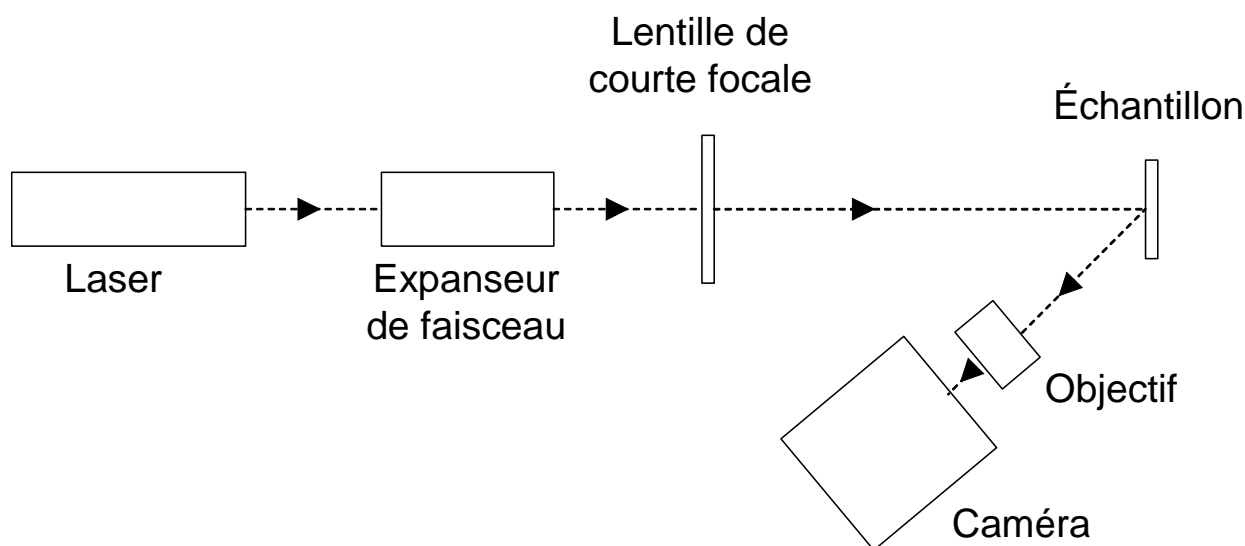


**Figure C - 2 :** la vitesse convective, U, et nombre de Péclet, Pe, obtenus en considérant le modèle 1D avec une cinétique d'ordre 0 selon les différentes échéances.



## Annexe D : Etude de la pellicule d'altération par le biais d'une source monochromatique

Le montage mis en place pour cette étude est présenté dans la Figure D - 1.

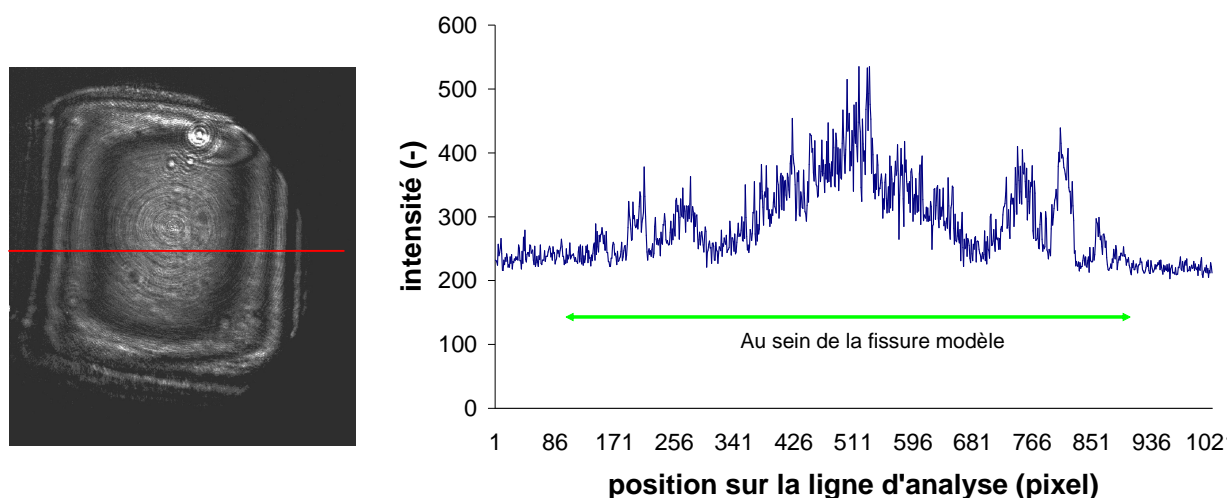


**Figure D - 1 : schéma du montage optique mis en place pour étudier la pellicule d'altération sur une pastille de verre SON68, constitutive d'une fissure modèle, en lumière monochromatique.**

Le laser utilisé pour cette application est un Laser Helium Néon (He-Ne) de 632,8 nm de longueur d'onde et de 1 mW de puissance.

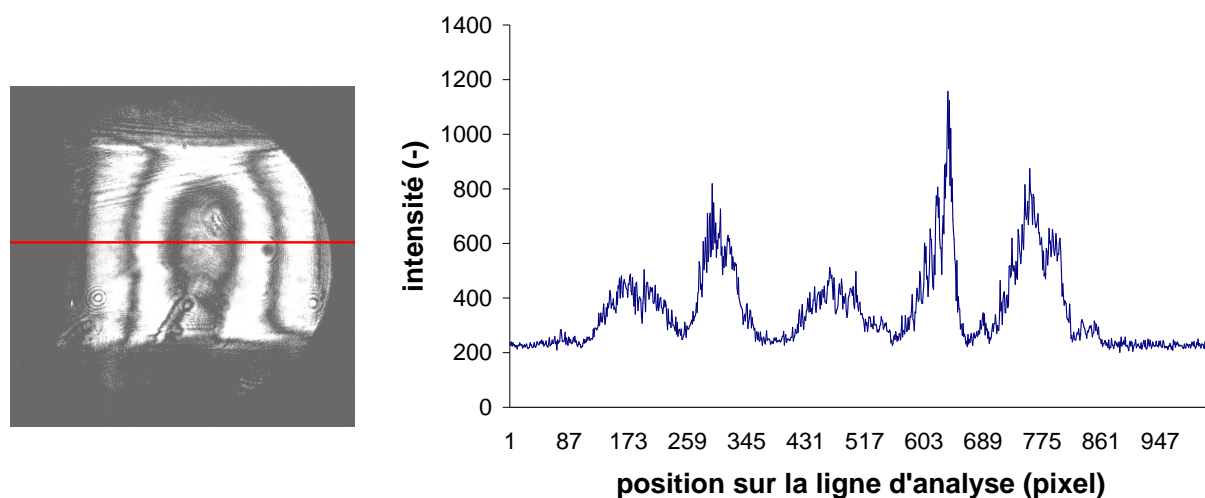
Il éclaire, par le biais d'un assemblage optique, l'échantillon à analyser avec une lumière monochromatique. Une caméra permet alors d'acquérir une image de l'échantillon, qui peut ensuite être traitée. Trois exemples sont présentés.

Résultats relatifs à une fissure modèle horizontale altérée en statique dans une solution de 130 ml de NaOH à  $3,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  pendant 283 jours :



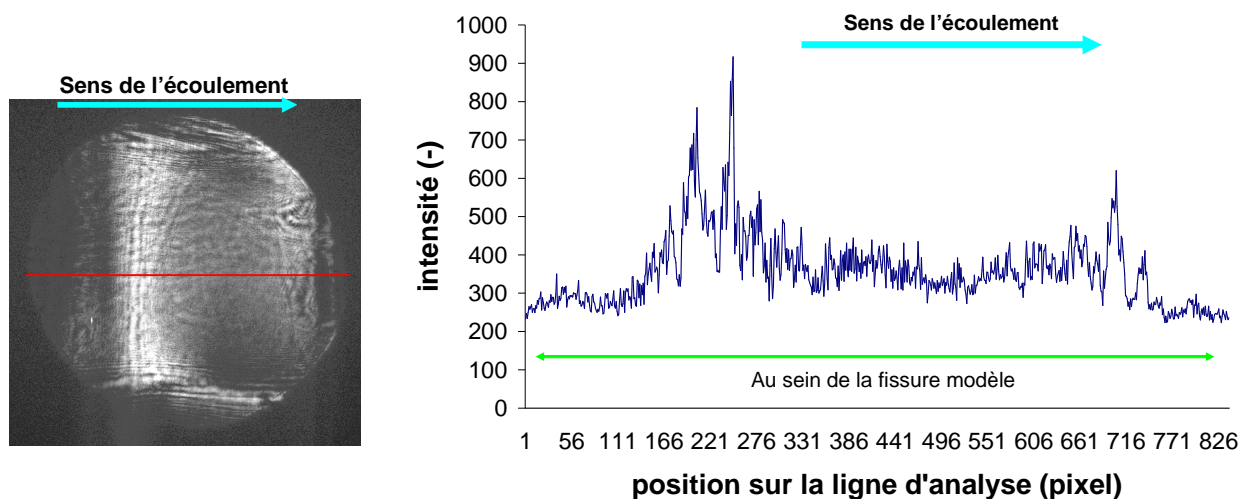
**Figure D - 2 : Photographie d'une pastille de verre, constitutive d'une fissure modèle horizontale altérée à pH 9 pendant 283 jours, éclairée par un laser (à gauche) ainsi que le profil d'intensité relatif à une ligne d'analyse (à droite), représentée en rouge sur la photographie.**

Résultats relatifs à une fissure modèle horizontale altérée en statique dans une solution de 70 ml tamponnée à pH 7,8 pendant 302 jours :



**Figure D - 3 :** Photographie d'une pastille de verre, constitutive d'une fissure modèle horizontale altérée à pH 7,8 pendant 302 jours, éclairée par un laser (à gauche) ainsi que le profil d'intensité relatif à une ligne d'analyse (à droite), représentée en rouge sur la photographie.

Résultats relatifs à une fissure modèle supérieure soumise à un gradient thermique et correspondant à l'expérimentation Therm2 :



**Figure D - 4 :** Photographie d'une pastille de verre, constitutive d'une fissure modèle supérieure altérée sous un gradient thermique et correspondant à l'expérimentation Therm 2, éclairée par un laser (à gauche) ainsi que le profil d'intensité relatif à une ligne d'analyse (à droite), représentée en rouge sur la photographie.

Le paramètre intéressant est la largeur des pics à mi-hauteur, car il dépend de l'épaisseur de la pellicule d'altération. La détermination quantitative des épaisseurs de la pellicule d'altération nécessite l'étude d'un échantillon étalon dont l'épaisseur de la pellicule d'altération est connue par ailleurs.